LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXIV. VOL. XXIV. — 1894.

PARTE I.

ROMA
PRESSO
LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89.

INDICE DEL VOLUME XXIV

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 12 febbrajo 1894)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 15 marzo 1894)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 15 aprile 1894)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 7 maggio 1804)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 31 maggio 1894)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 30 giugno 1894)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Kamála e rottlerina;

nota di PIETRO BARTOLOTTI.

La kamála è una polvere rossa, che provieue dalla *Rottlera tinctoria* Roxb. o *Mallotus philippinensis* Müll. (Euphorbiaceae), albero che cresce nelle Indie orientali, nelle isole Filippine, nell'Arabia e nel settentrione d'Australia. Il frutto, una piccola capsula rossa, è ricoperto alla superficie da glandule rotondeggianti, che vengono per mezzo di una spazzola distaccate, e messe in commercio sotto forma di polvere e col nome di kamàla; è usata nelle Indie per colorare le sete in giallo, e in Europa in terapia come antielmintico. Al microscopio si presenta costituita da granuli quasi rotondi, contenenti un pigmento rosso, misti a peli a forma di stella, di color giallo-grigio, e spesso anche a frammenti di epidermide e ad altre sostanze estranee.

Il commercio ne offre quattro varietà: la kamála naturale, la kamála depurata, la kamála depurata secondo la farmacopea germanica (che deve lasciare solo il 6 per cento di ceneri), la kamálà sofisticata. Le varie qualità di kamála, che io ho esaminato, mi sono state fornite da una casa tedesca; esse hanno presso a poce il medesimo colore, e per differenziarle il miglior mezzo è la determinazione delle ceneri. L' incenerimento fu eseguito in capsula di platino, secondo le indicazioni di Flückiger [1]; furono aggiunti cioè a circa 1 gr. di sostanza 5 cc. di forte ammoniaca, poi 10 cc.

[1] Archiv der Pharmacie, marzo 1892.

di alcool, e, dopo avere eliminato coll' evaporazione il liquido, fu seccato lungamente il residuo alla stufa; la sostanza rimane in tal modo sotto forma di uno strato sottile, che facilmente si lascia incenerire. Oltre le ceneri ho anche determinato la quantità di acqua contenuta in ciascuna qualità di kamála. I risultati ottenuti sono i seguenti:

I. gr. 0,9123 di kamála naturale, seccata a 120°, perdettero gr. 0,0385 di peso, e lasciarono gr. 0,3137 di ceneri.

II. gr. 0,8946 di kamála depurata, seccata a 120°, perdettero gr. 0,0375 di peso, e lasciarono gr. 0,2692 di ceneri.

III. gr. 1,141 di kamála depurata secondo la farmacopea germanica, seccata a 120°, perdettero gr. 0,0431 di peso, e lasciarono gr. 0,0760 di ceneri.

Questi risultati conducono alle seguenti cifre:

	Acqua per 100	Ceneri per 100	
		Kamála umida	Kamála secca
Kamála naturale . . .	4,22	34,38	35,90
Kamála depurata . . .	4,19	30,09	31,40
Kamála Farm. Germ.. .	3,86	6,82	7,09

Una kamála depurata acquistata in Roma diede il 16 per cento di ceneri grigie, mentre un' altra kamála acquistata anch' essa in Roma lasciò il 40,77 per cento di ceneri, in gran parte costituite da granuli di quarzo e ossido ferrico; quest' ultima evidentemente era sofisticata con sabbia. Nelle ceneri della kamála ho riscontrato sempre una notevole quantità di manganese.

Della questione delle ceneri si sono occupati parecchi dei chimici che hanno studiato la kamála, ottenendo naturalmente cifre molto differenti e più recentemente di tutti se ne è occupato il Flückiger ([1]), il quale ha avuto da ottime qualitá di kamála da 1 a 3 per cento di ceneri. Ora se si considera il fatto che questa droga è costituita qualche volta quasi per metà da sostanze mi-

([1]) Loco citato.

nerali, si comprenderà facilmente come l'azione delle varie qualità di essa, che si trovano in commercio, sotto ugual peso, debba essere molto differente. Non mi sembrerebbe quindi inopportuno, che anche la nostra farmacopea ufficiale indicasse la quantità di ceneri, che nella calcinazione una kamála per uso medicinale dovesse lasciare.

Dello studio di questa materia colorante ed antielmintica si sono occupati parecchi chimici. Anderson [1] per il primo nel 1855 estrasse con etere un corpo giallo setaceo, che chiamò *rottlerina,* e al quale assegnò la formula $C_{11}H_{10}O_3$. Leube [2] non rinvenne rottlerina nella kamála, ma solo due resine.

Più recentemente si sono occupati dello studio del corpo cristallino della kamála A. G. Perkin, W. H. Perkin e L. Jawein.

A. G. Perkin e W. H. Perkin [3] agitano la kamála con solfuro di carbonio, e così una parte della sostanza passa in soluzione. Concentrano il soluto giallo-bruno a bagno maria fino al punto che si divide per raffreddamento un precipitato, che raccolto e lavato cristallizzano dal benzolo o dal toluolo. Il corpo ottenuto in tal modo sotto forma di piccoli cristalli carnicini fu da essi chiamato *mallotossina*, alla quale assegnarono una delle due formule possibili $C_{11}H_{10}O_3$ o $C_{18}H_{16}O_5$. Ne prepararono anche un derivato diacetilico, giallo e cristallino, al quale assegnarono le formule $C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2$ oppure $C_{18}H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$, non avendo dati sufficienti per poter concludere per una formula piuttusto che per l'altra.

Poco tempo dopo Jawein [4] pubblicò una nota sulla kamála, avondo avuto dei risultati non perfettamente concordanti con quelli di Anderson e Perkin. Estraendo la kamála in un apparecchio di Soxhlet con solfuro di carbonio o benzolo, e cristallizzando da varî solventi la sostanza rosso-bruna, che dall'estratto si separa, ottenne egli un corpo cristallizzato, splendente, di colore ocraceo, fusibile a 200°. Non dedusse formula dalle sue analisi, limitandosi ad osservare l' eccesso di carbonio riscontrato su quello richiesto dalla formula $C_{11}H_{10}O_3$.

(1) Chem. Centr., 1855, 372.

(2) Jahr., 1860. 562.

(3) Berl. Ber., **19**, 3109.

(4) Id., **20**, 182.

Raduno qui i risultati delle analisi eseguite dai varî autori sul corpo cristallino della kamála.

In 100 parti :

	trovato					calcolato per	
	Anderson [1]	A. G. e W. H. Perkin [2]		Jawein [3]		$C_{11}H_{10}O_3$	$C_{18}H_{10}O_5$
C	69,11	69,09	69,41	69,88	70,13	69,47	69,23
H	5,55	5,31	5,31	5,31	5,41	5,26	5,13

Io ho estratto il principio cristallizzato della kamála seguendo un processo quasi uguale a quello di Jawein. Col processo del chimico russo passano in soluzione notevoli quantità di resine, che spesso impediscono la cristallizzazione e la purificazione del composto. Per togliere questo inconveniente io ho estratto la kamála depurata con benzolo in un grande apparecchio a spostamento a lavoro continuo, munito di sifone, simile a quello di Soxhlet, facendolo agire circa per due giorni in modo che la estrazione avvenisse quasi a freddo, mettendo a parte questo primo estratto benzolico che contiene parecchie sostanze, e specialmente una sostanza gialla fioccosa. Il residuo della prima estrazione fu quindi esaurito con benzolo bollente. Concentrando il soluto, per raffreddamento si separa un corpo giallo ocraceo cristallino, che ho purificato cristallizzandolo ripetutamente prima dal benzolo, poi dal miscuglio di solfuro di carbonio ed etere. Così operando, si ottiene il composto sotto forma di una massa rosso-cannella, soffice, setacea, costituita da piccoli cristallini splendenti, fusibili a 200-201°.

L'analisi diede risultati che, considerando le due formule ammesse da Perkin, più si avvicinano a quelli richiesti dalla formula $C_{11}H_{10}O_3$.

Gr. 0,2051 di sostanza, essiccata nel vuoto in presenza di acido solforico diedero gr. 0,5229 di CO_2 e gr. 0,1023 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolata per	
		$C_{11}H_{10}O_3$	$C_{18}H_{16}O_3$
C	69,53	69,47	69,23
H	5,54	5,26	5,13

(1) L. Gmelin Org. Ch.

(2) Berl. Ber. 19, 3109.

(3) Id., 20, 182.

E. Merck di Darmstadt mette in commercio una sostanza gialla-ocracea col nome di *kamalina.* Non ho potuto avere da questa sostanza per ripetute cristallizzazioni dal benzolo, il principio ottenuto da Anderson sufficientemente puro. Ma se la kamalina si cristallizza da prima dal benzolo, poi ripetutamente dal miscuglio di solfuro di carbonio ed etere, si ottiene una massa soffice, setacea, costituita da minuti prismi brillanti, del tutto uguale a quella che io ho estratto dalla kamála. La sostanza all' analisi ha dato risultati che si avvicinano a quelli richiesti dalla formula ammessa per primo da Anderson.

Gr. 0,2136 di sostanza diedero gr. 0,5442 di CO_2 e gr. 0,1064 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per	
		$C_{11}H_{10}O_3$	$C_{18}H_{16}O_5$
C	69,48	69,47	69,23
H	5,53	5,26	5,13

La *rottlerina* di Anderson quindi, la *mallotossina* di Perkin, la *kamalina* di Merck e il *corpo cristallino* di Jawein non sono altro che la medesima sostanza, alla quale io serberò il nome di rottlerina, non solo perchè questo nome le fu dato da Anderson, che primo la ottenne dalle glandole del frutto della *Rottlera tinctoria*, ma altresì perchè con quel nome è già classificata tra le materie coloranti nel manuale di chimica organica del Beilstein.

La rottlerina è facilmente solubile negli alcali caustici, e a caldo si discioglie bene anche nei carbonati alcalini con colorazione rosso bruna; gli acidi da queste soluzioni la precipitano inalterata in forma di fiocchi gialli. E insolubile nell' acqua e poco solubile nei solventi ordinari; la sua soluzione alcoolica con cloruro ferrico si colora in nero.

Lo studio di questa sostanza riesce difficile non solo per la estrazione e purificazione, ma anche pel fatto che i suoi derivati per lo più sono amorfi e facilmente resinificabili. Nella determinazione inoltre della grandezza molecolare col metodo ebulliometrico di Beckmann e crioscopico di Raoult non ho avuto risultati soddisfacenti e concordanti, per cui ho cercato di determinare la

grandezza molecolare della rottlerina preparandone qualche derivato.

A. G. e W. H. Perkin hanno ottenuto dalla rottlerina un diacetil-derivato; io ho preparato il corrispondente derivato dibenzoilico.

Dibenzoilrottlerina. Si discioglie la rottlerina in un eccesso di soda diluita, poi si aggiunge un eccesso di cloruro di benzoile, e si agita vivamente. Si separa una sostanza oleosa, che ben presto si rapprende in massa gialla. Il prodotto, raccolto e lavato, si tratta con carbonato sodico, e da ultimo si secca nel vuoto. Si purifica disciogliendolo in benzolo, e precipitandolo con etere di petrolio. Ripetendo per tre volte questo trattamento, si ottiene il composto sotto forma di una polvere gialla, che sotto l'azione del calore resinifica; è solubilissima nei solventi ordinari, insolubile negli eteri di petrolio.

La sostanza, essiccata nel vuoto in presenza di acido solforico, ha dato all'analisi risultati, che sufficientemente si avvicinano a quelli richiesti pel derivato dibenzoilico della rottlerina della formula $C_{11}H_5O_3(C_7H_5O)_2$.

Gr. 0,2668 di sostanza diedero gr. 0,7387 di CO_2 e gr. 0,1166 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcoiato per	
		$C_{11}H_8O_3(C_7H_5O)_2$	$C_{18}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$
C	75,51	75,37	73,84
H	4,85	4,52	4,61

Come si vede da queste cifre, il derivato benzoilico condurrebbe ad ammettere la formula $C_{11}H_{10}O_3$ anzichè $C_{18}H_{16}O_5$.

Idrazone. La rottlerina reagisce facilmente colla fenilidrazina. A gr. 2 di rottlerina furono aggiunti gr. 1,15 di fenilidrazina; agitando la massa a bagno maria avviene ben presto la reazione con separaziene di acqua. Dopo qualche minuto si raffredda il prodotto, quindi si discioglie nell'etere; si filtra, se è necessario, e il soluto etereo si tratta per due volte in separatore con acqua acidulata con acido cloridrico. L'etere viene quindi lavato con acqua per asportare completamente l'acido, e da ultimo precipitato con eteri di petrolio. Per aggiunta dell'etere petrolico si forma

un precipitato giallo voluminoso, che raccolto alla pompa si discioglie in benzolo, e di nuovo si precipita con etere di petrolio Raccolto e seccato il precipitato fioccoso, si ha l'idrazone in forma di polvere gialla, che sotto l'azione del calore resinifica, e che è solubilissimo nei solventi ordinari.

La sostanza, essiccata nel vuoto in presenza di acido solforico, ha dato all'analisi risultati che più si avvicinano a quelli richiesti dalla formula $C_{11}H_{10}O_2 . (N_2H . C_6H_5)$.

Gr. 0,2663 di sostanza svolsero cc. 22,8 di azoto, misurati a 22° e 758,5 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per		
		$C_{11}H_{10}O_2.(N_2HC_6H_5)$	$C_{16}H_{16}O_4.(N_2HC_6H_5)$	$C_{18}H_{16}O_3.(N_2HC_6H_5)_2$
N	9,67	10,00	6,94	11,38

L' idrazone adunque, come il derivato benzoilico, condurrebbe piuttosto a $C_{11}H_{10}O_3$ che a $C_{18}H_{16}O_5$.

Ammettendo la formula $C_{11}H_{10}O_3$, per il derivato diacetilico di A. G. e W. H. Perkin e per il mio derivato dibenzoilico si deve anche ammettere che due atomi di ossigeno nella molecola della rottlerina siano idrossilici; e siccome essa reagisce colla fenilidrazina, formando il corrispondente idrazone, così il terzo atomo di ossigeno sarà probabilmente sotto forma chetonica.

Io mi riservo l' ulteriore studio analitico della rottlerina, e se altri risultati, che potrò ottenere, mi condurranno anch' essi ad ammettere la formula $C_{11}H_{10}O_3$, e sarà quindi esclusa la possibilità di un'ampiezza molecolare maggiore, in tal caso la funzione dell'ossigeno nella molecola della rottlerina potrà dirsi sicuramente determinata.

Roma. Istituto Chimico dell'Università.

Alcune esperienze su composti pirrazolici;

nota di L. BALBIANO e G. MARCHETTI.

I.

Uno di noi ha dimostrato (1) che i cloruri dei radicali acidi, reagendo col 1-fenil-pirrazolo eliminano acido cloridrico e, sostituendo il radicale acido all'idrogeno metinico del nucleo pirrazolico, danno composti di natura acetonica, e più tardi il Dott. O. Severini (2) ha stabilito la posizione del gruppo sostituente. Rimaneva a dimostrare che anche i pirrazoli, che contengono l'idrogeno imidico, possono dare la stessa reazione coi cloruri acidi.

Abbiamo tentato dapprima di preparare col 3-5-dimetil-pirrazolo il suo derivato benzoilico col metodo di Baumann (3); agitando infatti una soluzione di dimetil-pirrazolo con idrato sodico e cloruro di benzoile e raffreddando per impedire lo sviluppo di calore che si ha nella reazione, si ottiene un olio leggermente colorato in giallo, che si raccoglie sul fondo del recipiente. Quest' olio è con molta probabilità il benzoil-derivato $C^3(CH^3)^2HN^2C^7H^5O$, il quale è però facilmente saponificato, anche dall'acqua, perchè nello spazio di poche ore lo strato oleoso separato dalla soluzione alcalina e sospeso in acqua ancora leggermente alcalina a poco a poco si scioglie completamente e dalla soluzione si ha pirrazolo inalterato ed acido benzoico. Nello stesso modo, secondo le ricerche recentissime di Ed. Buchner (4) si comporta il derivato benzoilico del pirrazolo.

Era nostro intendimento di preparare il benzoil-derivato per poi riscaldarlo in tubo chiuso e vedere se avvenisse la trasposizione del radicale acido: non essendo riusciti ad isolarlo, abbiamo sperimentato l'azione di un eccesso di cloruro di benzoile sul 3-5-dimetil-pirrazolo in tubo chiuso, perciò abbiamo riscaldato per 5 a 6 ore alla temperatura di 250-260^0 gr. 10 di pirrazolo con 40 gr. di cloruro di benzoile. Il prodotto della reazione, massa nera ca-

(1) Gazz. chim. ital., vol. XIX, pag. 134.

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. VII, 2° sem., pag. 377.

(3) Berl. Ber. 21, p. 2744.

(4) Liebig's Ann. 273, pag. 144.

tramosa, si versò in 250 a 300 cc. di acqua, e quando il cloruro di benzoile fu decomposto, si salificò con carbonato sodico in polvere, rendendo la massa leggermente alcalina, indi si agitò ripetutamente con etere che lasciò indisciolta la maggior parte del catrame. L'estratto etereo colorato in bruno abbandonato a sè cristallizzò lentamente. I cristalli si depurarono per successive cristallizzazioni dall'alcole, decolorandoli con carbone animale. Una determinazione di azoto ci provò che il composto era un derivato dibenzoilico del 3-5-dimetil- pirrazolo.

Difatti :

Gr. 0,098 di sostanza secca sull'acido solforico dettero cc. 7,8 di azoto misurati alla temperatura di $8^0,5$ ed alla pressione ridotta a 0^0 di $740^{mm},4$.

	trovato	calcolato per $C^{19}H^{16}O^2N^2$
N	9,33	9,21

La rendita in dibenzoil-derivato è all'incirca la quarta parte del pirrazolo impiegato; da 10 grammi ottenemmo gr. 2,5 di composto dibenzoilico.

Questo nuovo composto cristallizza dall'alcole in piccoli prismi lucenti bianchi; è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool freddo, solubile neil'alcole caldo e nell'etere. Fonde a 124-125^0,5.

I due benzoili hanno una differenza notevole di reazionabilità; quello attaccato all'azoto si lascia facilmente saponificare, mentre l'altro attaccato al carbonio resiste all'idratazione.

Abbiamo trattato la soluzione alcoolica del composto con un eccesso di soluziono alcoolica di etilato sodico; riscaldando leggermente la soluzione si rapprese in una massa solida di benzoato sodico. Si trattò con acqua e si estrasse con etere. La parte acquosa conteneva benzoato sodico dal quale mediante l'acido cloridrico si mise in libertà l'acido benzoico, che si verificò al punto di fusione 121^0 ed all'odore caratteristico del suo vapore. La parte eterea colla distillazione dello sciogliente lasciò un olio che si sciolse in poco alcool bollente ed alla soluzione alcoolica si aggiunse tanta acqua calda finchè si ottenne una leggera opalescenza; col raffreddamento si depositò una sostanza cristallizzata in begli aghi lunghi un centimetro, lucenti.

L'analisi della sostanza condusse alla formola:

$$C^3(CH^3)^2C^7H^5ON^2H\ ,\ 2H^2O.$$

Difatti:

Gr. 0,1997 di sostanza secca all'aria dettero gr. 0,4478 di CO^2 e gr. 0,1293 di H^2O.

Gr. 0,0985, dettero cc. 10 di azoto misurati alla temperatura di 9^0 ed alla pressione ridotta a 0^0 di $744^{mm},4$.

Da questi dati si calcola in 100 parti:

	trovato	calcolato
C	61,15	61,02
H	7,19	6,78
N	11,96	11,86

Questo benzoil-derivato cristallizza dall' alcole acquoso in lunghi aghi bianchi splendenti; è un po' solubile nell'acqua bollente, solubile nell' alcool e nell' etere. Riscaldato in tubicino di vetro a punti sottili fonde a 59-60^0, ma il liquido non si fa completamente trasparente che a circa 90^0. Bollito con soluzione acquosa-alcoolica di idrato potassico non viene saponificato. Si constatò la presenza dell'idrogeno imidico mediante il composto argentico. Si trattò la soluzione acquosa alcoolica del benzoilderivato con una soluzione acquosa di nitrato d'argento ammoniacale; si ebbe un precipitato bianco caseoso, che raccolto su filtro e lavato con acqua dette per la determinazione dell'argento il seguente risultato:

Gr. 0,1891 di composto seccato sull'acido solforico lasciarono alla calcinazione gr. 0,0664 di argento.

Ed in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^3(CH^3)^2C^7H^5ON^2Ag$
Ag	35,10	35,18

Il composto benzoilico idratato perde l'acqua di cristallizzazione soggiornando nel vuoto sull' acido solforico e si converte in una massa amorfa, resina appiccaticcia, che sciolta nell'alcool acquoso riprende nuovamente le due molecole di acqua di cristallizzazione e con esse le proprietà primitive.

Gr. 0,2692 di sostanza secca all'aria, dopo essere stati 7 giorni in un essiccatore di Hempel nel vuoto sull' acido solforico perdettero gr. 0,041 di H^2O.

Gr. 0,2143, dopo tre giorni perdettero gr. 0,0327 di H^2O e dettero alla combustione gr. 0,480 di CO^2 e gr. 0,1002 di H^2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $2H^2O$
H^2O	15,23	15,26	15,26
			calcolato per $C^3(CH^3)^2C^7H^5ON^2H$
C	72,08		72,00
H	6,13		6,00

La formazione del composto argentico, è l' inalterabilità colla soluzione di idrato potassico, dimostrano che a questo derivato spetta la formola :

```
C6H5—C=O—C——C—CH3
          |\ /|
          |/ \|
     CH3—C    N
          \  /
           N
           .
           H
```

però non potemmo ottenere da esso nè un'ossima, nè un idrazone. Abbiamo sperimentato tanto sul benzoil-derivato cristallizzato, quanto sull'amorfo ed anidre, adoperando in quest'ultimo caso come solvente l' alcool assoluto, ed abbiamo riottenuto sempre il composto inalterato.

Questo fatto entra nella categoria di quelli citati da A. Hantzsch [1] e dimostra sempre più, confrontandolo col comportamento dell' 1-fenil-4-acetil-pirrazolo, l'influenza dei gruppi alchilici sostituenti in posizione orto, sulla reazionabilità del CO rispetto all'idrossilamina ed alla fenilidrazina.

1-Fenil-3-5-difenil-pirrazolo e cloruro di benzoile.

Al fine di vedere se il peso e la natura dei gruppi sostituenti

(1) Berl. Ber., t. **23**, p. 2772.

avesse una qualche influenza sulla reazionabilità del CO acetonico rispetto ai due reagenti summenzionati, abbiamo studiato il comportamento dell'1-fenil-3-5-difenil-pirrazolo col cloruro di benzoile.

Si riscaldò in tubo chiuso per 10 ore alla temperatura di 250-260° gr. 10 di trifenilpirrazolo con 20 gr. di cloruro di benzoile. Il prodotto della reazione, massa bruna pastosa, si versò nell' acqua e quando tutto il cloruro di benzoile fu decomposto si saturò con carbonato sodico gli acidi liberi. Colla saturazione ed agitando la massa pastosa poco a poco indurì. Si filtrò, si lavò con acqua ed infine si cristallizzò ripetutamente dall'alcole.

La rendita in questo caso è buona; si ebbe all'incirca 8 gr. di sostanza depurata.

La determinazione dell'azoto condusse al seguente risultato:

Gr. 0,1782 di sostanza secca nel vuoto sull'acido solforico dettero cc. 10,4 di azoto misurati alla temperatura di 12° ed alla pressione ridotta a 0° di mm. 761.

	trovato	calcolato per $C^3(C^6H^5)^2C^7H^5ON^2C^6H^5$
N	6,94	7,00

L'1-fenil-3-5-difenil-4-benzoil-pirrazolo cristallizza dall' alcole in aghi fini splendenti raccolti a ciuffo, colorati leggermente in giallo; è pochissimo solubile nell' alcool freddo, poco solubile in quello caldo e nell' etere; insolubile nell' acqua. Fonde alla temperatura di 172-173°. Bollito con soluzione acquosa alcoolica di idrato potassico non si altera. Anche per questo composto non potemmo ottenere l'idrazone nè l'ossima, per cui rimane dimostrato, che la natura dei gruppi sostituenti non ha influenza sulla reazionabilità del CO acetonico, ma ostacola la reazione solo la posizione orto dei gruppi sostituenti.

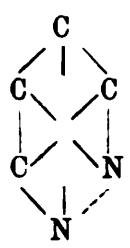
Il Dottor O. Severini [1] tentò inutilmente di introdurre nell'1-fenil-4-bromo-pirrazolo il radicale acetile, quantunque in esso pirrazolo esistano ancora gli atomi di idrogeno metinico nelle posizioni 3 e 5. Lo stesso comportamento presentano i derivati alchilici dei pirrazoli quando un gruppo alchilico occupa la posizione 4.

L'1-fenil-4-metil-5-etil-pirrazolo quando viene riscaldato con un

[1] L. c.

eccesso di cloruro di benzoile alla temperatura di 280°, per 6 ad 8 ore, non reagisce per niente, solo subisce una parziale e molto limitata resinificazione. Difatti da 1 gr di pirrazolo ne riottenemmo dopo tale trattamento circa gr. 0,8, inalterati. Se la temperatura viene elevata si produce una decomposizione profonda ed i tubi non resistono alla pressione.

II.

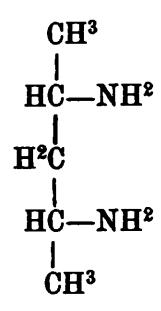
Per sempre più estendere le nostre cognizioni sul nucleo pirrazolo, abbiamo tentato alcune reazioni che il prof. G. Ciamician [1] ed i suoi collaboratori hanno eseguito sul pirrolo, cioè abbiamo tentato di passare ad un nucleo:

che Knorr [2] chiamò " piridizino " di cui probabilmente sono derivati l'etere dell'acido fenil-dimetil-piridizin-dicarbonico che egli preparò dall'etere diacetil-succinico e fenil-idrazina, ed il composto preparato da C. Paal [3]. per azione della fenil-idrazina sull'acetofenon-acetone.

Per azione del cloroformio sul pirrolo la presenza di alcoolato sodico, il Ciamician ottenne la β-cloro-piridina; noi abbiamo tentato la reazione col 3-5-dimetil-pirrazolo nelle stesse condizioni, ma riottenemmo nuovamente inalterata la stessa quantità di pirrazolo adoperato.

Preparammo in seguito il composto sodico del dimetil-pirrazolo trattandone 10 grammi, riscaldando un po' al disopra del suo punto di fusione, colla quantità teorica di sodio. Il composto sodico si presentò sotto forma di una massa solida bianca, decomponibile

(1) Monografia sul Pirrolo.
(2) Berl. Ber. 18, p. 305.
(3) Id., 17, p. 914.

dall'acqua e solubile nell'etere secco. Alla soluzione eterea aggiungemmo con precauzione poco a poco una soluzione eterea di cloroformio, raffreddando. Si ebbe uu forte sviluppo di calore con deposito di cloruro di sodio e l'etere si colorò leggermente in giallo. La soluzione eterea si colorò in rosso nello svaporamento e rimase come residuo un olio colorato in rosso scuro. Si riprese un etere e si dibattè la soluzione eterea con acido cloridrico diluito. Dalla soluzione cloridrica si ricuperò all' incirca 2 grammi di pirrazolo inalterato. Nella parte eterea rimase una resina rossa che si sciolse nell'acido cloridrico fumante con colorazione violacea; ma non potemmo ottenere da essa nè un cloridrato cristallizzato, nè un cloroplatinato in istato analizzabile.

Abbiamo pure tentato di idrogenare il 3-5-dimetil-pirrazolo per passare ad una trimetilendiamina

isomera della cadaverina, ma sia adoperando zinco ed acido acetico, che acido cloridrico e stagno il pirrazolo rimase inalterato e si potè ricuperare nella quantità adoperata.

Roma. Istituto della R. Università.

Sugli acidi grassi combinati che si riscontrano nella Lanolina;

nota di G. DE-SANCTIS.

Antichissimo è l' uso che specialmente le popolazioni montane fanno della lana sucida, quale involgente in certe affezioni reumatiche. E quest' uso invalse forse dal fatto che la lana sucida ge-

nera, in contatto della pelle, una sostanza grassa untuosa, cui si attribuiscono varie virtù medicamentose. Questa sostanza grassa vien poi utilizzata ancora per rendere più facile l' assorbimento delle pomate od unguenti, in quanto che in varie regioni di montagna non si fa un' unzione di qualche importanza senza che si involga poi la parte unta con la lana sucida, poichè credesi appunto che essa ne faciliti l'assorbimento. E questa credenza ripete un'origine molto lontana.

Il grasso della lana o lanolina, impiegata già dai medici arabi sotto il nome di *jufaratab* e dai greci sotto quello di *οισυπος*, prese dai latini l'appellativo *Oesypus*, che venne quindi tradotto in isopo ed anche molto impropriamente in isopo umido. E fin da tempi remotissimi fu descritto il processo di una sua preparazione, processo mediante il quale si otteneva un prodotto non solo simile, ma, almeno in apparenza, molto preferibile a quello che ottiensi attualmente.

Per preparare la lanolina od isopo impiegavasi, fin dai tempi di Dioscoride e di Plinio, della lana sucida, la quale veniva trattata con la radice dell' erba che si chiama lanaria (saponaria) e lavata con acqua calda in modo da spremerne tutto il sudiciume. Quest' acqua sporca si metteva in un vaso a bocca larga ove si sbatteva vivamente fino a che avesse formato un'altissima schiuma, e vi si aggiungeva quindi dell'acqua salata e si lasciava in riposo finchè la schiuma erasi dispersa. Ciò fatto si raccoglieva la parte grassa che sopramontava sul liquido e si impastava con le mani sotto un zampillo di acqua salata, finchè ogni sporcizia fosse sparita e la massa avesse acquistato un bel color bianco splendente. Si depurava anche con successive fusioni in acqua bollente per farle raggiungere un massimo di candore. La lanolina preparata con uno qualunque di questi metodi era molle al tatto, bianca e di un odore di lana sucida rimarcatissimo, caratteri che la distinguevano dalle sue sofisticazioni che venivano fin d'allora fatte coi varî grassi e con cera (1).

Oggi giorno vengono applicati alla preparazione della lanolina quasi gli stessi processi; solo che invece di lavarla sotto uno zam-

(1) Caius Plinius Secundus, " Historia naturalis ", liber XXIX.

pillo di acqua salata, la si estrae dall'acqua sucida e la si lava mediante un apparecchio centrifugo (1).

La lanolina, quale oggi trovasi in commercio, preparata dai dottori Jaffe e Damstädter di Charlottemburg ed introdotta nuovamente in terapia dal Liebreich, ha un aspetto giallognolo, che va man mano incupendo a misura che subisce l'azione della luce. Ha sapore della cera, odore di sevo e consistenza unguentacea.

Per lungo tempo questo grasso non venne che pochissimo usato od il primo suo studio chimico fu fatto da Schultze nel 1870 che vi segnalò la presenza degli eteri di acidi grassi uniti alla colesterina, all'isocolesterina e ad un altro alcool non ancora ben definito (2).

Nel 1886 A. Buisine riprese lo studio, oramai abbandonato, dell'untume della lana, e affermò, come già avevano fatto Vanquelin e Chevreul, ch'esso è il risultato di due secrezioni: la sudorifera e la sebacea (3).

Analizzò i prodotti della prima secrezione, che sono solubili in acqua e che si ottengono da un semplice lavaggio della lana greggia, ma non curò affatto le produzioni sebacee. Ed è appunto su questa parte ch'io ho rivolto la mia attenzione, tanto più che oggi la lanolina ha un grande uso nell'arte terapeutica.

La lanolina che ha servito alle mie ricerche è quella che proviene dalla fabbrica dei dottori Jaffe e Darmstädter. Essa è di un bel color giallo, fonde verso 40° e contiene appena 1 $^1/_2$ per cento di acqua emulsionata.

Per mettere in libertà gli acidi grassi della lanolina mi son servito del metodo proposto da A. Kossel e K. Obermüller (4), il quale consiste nel saponificare con alcoolato sodico. La reazione è completa, e avviene in un tempo relativamente breve solo quando si operi nel modo seguente: grammi 200 di lanolina vengono trattati a caldo con un eccesso di alcoolato sodico, che ho preparato sciogliendo grammi 25 di sodio in un litro di alcool assoluto.

(1) Vulpius G., Archiv der Pharmacie 1888 giugno, pag. 489.

(2) E. Schulze, Zeitschrift Chem. 1870.—Berichte 1872, p. 1075 — Berichte 1873, pag. 251. — Berichte 1874, pag. 570.

(3) A. Buisine, Comp. Rend. 1886, t. **103**, pag. 66.

(4) Zeitschrift für physiologische Chemie, t. **14**, pag. 599.

Si forma all'istante un magma gelatinoso di color marrone oscuro, che va lasciato a bagno maria con apparecchio a ricadere per circa 8 ore.

Separata per mezzo di estrazioni con etere la parte basica della lanolina (colesterina, isocolesterina, ecc.), ho spremuto alla pompa i sali sodici degli acidi grassi, e poscia li ho decomposti con acido solforico. Dovendo ora incominciar subito la separazione di questi acidi, ho creduto opportuno distillarne l'intera massa in corrente di vapor d'acqua per ottenere così una prima divisione in acidi grassi volatili, ed in acidi grassi fissi.

Acidi grassi fissi.

Dopo aver depurati gli acidi grassi fissi con ripetute fusioni in acqua bollente, ho ottenuto una massa dell'apparenza della cera delle api, ma di questa più molle, avente color giallo scuro e odore di sevo, che, seccata all'aria, pesava grammi 69,25.

La massa di questi acidi è completamente solubile in alcool bollente e la sua soluzione ha un numero di jodio che oscilla fra 6,48 e 7,13: ciò che sta a dimostrarmi come nella lanolina trovansi acidi non saturi.

Riottenuti allo stato secco gli acidi grassi ne ho formato i sali piombici per decomposizione dei sali potassici, a fine di mettere a profitto la proprietà che essi hanno di essere solubili in un solvente e di non lasciarsi attaccare dagli altri. Alla stregua di questo criterio ho trattato la mescolanza dei sali di piombo, prima con benzolo bollente, poi con alcool ed in ultimo con etere anidro. Le diverse porzioni, che sono state ottenute dai singoli solventi in una prima operazione, vennero da me ad una ad una suddivise per precipitazioni frazionate e sommariamente studiate. Mettendo a profitto le proprietà fisiche e i dati che ho ottenuto da analisi elementari, mi è riuscito dividere l'intera massa dei saponi di piombo in tre gruppi:

I. Saponi di piombo insolubili in alcool ed in etere, poco solubili nel benzolo e che fondono a $112^0,5$-113^0.

II. Saponi di piombo solubili in alcool, il cui punto di fusione è eccessivamente variabile.

III. Saponi di piombo solubili in etere che fondono a 79-80.

Di questi tre gruppi ho intrapreso lo studio che verrò qui sottò esponendo :

I. *Gruppo.* — I sali di piombo del primo gruppo vennero per più volte ricristallizzati dal benzolo bollente. Il loro punto di fusione si mantiene costante fra 112°,5 e 113°, alla qual temperatura fonde il cerotato di piombo, che è insolubile in alcool, in etere e poco solubile nel benzolo. D'altra parte :

Gr. 0,228 di sostanza dettero gr. 0,0673 di solfato di piombo, per il che si ha in 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C^{27}H^{53}O^{2})^{2}Pb$
Pb	20,16	20,19

L' acido messo in libertà dal suo sale di piombo è disciolto in alcool, da cui cristallizza in granuli : fonde a 77°,5-78°.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,2340 di sostanza diedero gr. 0,6783 di CO^2 e gr. 0,2778 di H^2O.

Da questi dati si calcola in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{27}H^{54}O^{2}$
C	79,05	79,02
H	13,19	13,17

Da ciò risulta chiaramente che in questo primo gruppo si trova l'acido cerotico alla stato di cerotato di piombo.

II. *Gruppo.* — I sali di piombo solubili in alcool vengono divisi in varie porzioni per mezzo di cristallizzazioni frazionate. Dopo pezienti ricerche mi è riuscito separare l'intera massa in due parti: una fondente a 111-112° e un'altra a 75°.

Della prima porzione ho subito determinato il piombo ed ebbi per risultati :

Gr. 0,1280 di sostanza dettero gr. 0,0540 di solfato di piombo, dal che si ricava per 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C^{16}H^{31}O^{2})^{2}Pb$
Pb	28,81	28,87

Il punto di fusione ed il percentuale di piombo mi indicano, senza dubbio che ho da fare con acido palmitico.

L' acido messo in libertà dal suo sale di piombo è disciolto in alcool, da cui si rappiglia per raffreddamento in una massa bianca, cristallina, fondente a 62°.

All'analisi ebbi i seguenti risultati :

Gr. 0,1605 di sostanza dettero gr. 0,4426 di CO^2 e gr. 0,1763 di H^2O.

Da cui si calcola per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{16}H^{32}O^2$
C	75,20	75
H	12,20	12,5

Anche della seconda porzione del II gruppo ho determinato il metallo ed ho ottenuto da gr. 0,2105 di sostanza gr. 0,1456 di solfato di piombo, ossia il 47,24 $^0/_0$ di piombo. A questo numero, insieme al punto di fusione, non può corrispondere che il capro nato di piombo, ed allora si ha come rapporto di analisi :

	trovato	calcolato per $(C^6H^{11}O^2)^2Pb$
Pb	47,24	47,36

L' acido messo in libertà col solito processo viene estratto con etere : è un olio che si scioglie pochissimo nell' acqua, di odore nauseante. Ho voluto in questo punto spingere più in là le mie ricerche e determinare a quale degli acidi capronici doveva ascriversi quello da me isolato. Il suo etere etilico di odore aromatico bolle a 165°,5-166° alla pressione di 754 mm., ciò che farebbe credere trattarsi dell'acido capronico normale. Saponificato quest'etere con alcoolato sodico, l'ho trattato con ammoniaca gassosa ed ho ottenuto una massa bianca, di apparenze gelatinosa, di capronato ammonico. Il sale secco fu posto in tubo chiuso e riscaldato per otto ore alla temperatura di 230-250°. Ottenni una massa cristallina a squame madreperlacee, solubili in acqua e untuose al tatto, che è nient'altro che l'amide dell' acido capronico normale, perchè fonde completamente a 100° (Hoffmann).

L'analisi dà una conferma di quanto ho sopra detto, infatti :

Gr. 0,2121 diedero

$$V \frac{752}{11^0} = \text{cc. } 20,65 \text{ di azoto}$$

ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H^{11}O . NH^2$
N	12,11	12,17

III. *Gruppo.* — Nel terzo gruppo rimangono i sali piombici solubili in etere.

Fondono a 79-80°.

All'analisi diedero i seguenti risultati :

Da gr. 0,2666 di sostanza ebbi gr. 0,1049 di solfato di piombo da cui con semplice calcolo si ha por 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C^{18}H^{33}O^2)^2Pb$
Pb	26,87	26,91

Non v' ha dubbio del resto che trattasi di oleato di piombo, perchè l'acido libero sotto l'azione dell'acido nitroso-nitrico si trasforma in una massa solida cristallina : proprietà dovuta esclusivamente all'acido oleico. Oltre a ciò ecco i risultati che ebbi dall'analisi dell'isomero dell' acido oleico, vale a dire dell' acido elaidinico.

Gr. 0,1632 di sostanza diedero gr. 0,4589 di CO^2 e gr. 0,1765 di H^2O.

Da cui si ha per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{18}H^{34}O^2$
C	76,68	76,59
H	12,01	12,05

Riepilogando adunque, la massa degli acidi grassi fissi è essenzialmente composta di acido cerotico, palmitico, capronico ed oleico. Non ho potuto fare un'analisi quantitativa per la difficoltà che si incontra in tali separazioni; ma ad ogni modo ecco i risultati ottenuti nel mio lavoro sulla massa degli acidi grassi che, come dissi, pesava gr. 69,25

acido cerotico.	gr.	32,56
acido palmitico	„	11,92
acido capronico normale .	„	2,23
acido oleico	„	3,67
		50,38
perdita	„	18,87
totale.	gr.	69,25

Acidi grassi volatili.

Le acque madri che risultano dalla distillazione in corrente di vapore, hanno reazione nettamente acida e tramandano un odore che ricorda quello caratteristico della lanolina. Dopo un riposo sufficiente, si vedono a fior d' acqua dei fiocchi di una sostanza bianca che ho subito separato a mezzo di filtrazione. La sostanza così ottenuta pesa gr. 0,42 e fonde perfettamente a 69⁰,5 : è solubile in alcool da cui cristallizza in squame brillanti. Questi dati basterebbero a determinare l' acido stearico ; ma io volli esserne ancora più certo ed ebbi all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,2079 di sostanza dettero gr. 0,5810 di CO^2 e gr. 0,2360 di H^2O, da cui si calcola per 100 :

	trovato	calcolato per $C^{18}H^{36}O^2$
C	76,21	76,05
H	12,61	12,67

Separato così l' acido stearico, ho salificate le acque madri per ridurle coll' evaporazione ad un volume assai più piccolo (circa 50 cc.), e poscia ho rimesso in libertà gli acidi grassi trattando con H^2SO^4 fino a reazione debolmente acida. Ho lasciato la massa in riposo per circa un mese, dopo il qual tempo si videro a fior del liquido delle goccioline oleose, che con la massima cura potei isolare e trattare con nitrato d'argento ammoniacale. Ebbi un precipitato cristallino bianco, che secco pesava gr. 2,17. L'odore speciale che tramandava il sale argentico stava già ad indicare che quelle gocce oleose, da me separate, non erano altro che acido valerianico.

L'analisi convalidò la mia ipotesi, perchè da gr. 0,3592 di sale argentico ebbi gr. 0,1854 di Ag vale a dire per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^5H^9O^2Ag$
Ag	51,61	51,67

Ma di acidi valerianici esistono 4 isomeri possibili, e nel caso mio era da determinare se nella lanolina trovavasi l'acido isovalerianico o il valerianico normale. Non v' era dubbio che dovesse essere il primo, como quello che trovasi in natura, e nelle piante

e negli animali. Per tale ricerca trassi profitto della diversa solubilità che hanno i sali d'argento degli acidi valeriaoici. Secondo Sedlitzki la solubilità dell' isovalerianato argentico è data dall' equazione :

100 p. di acqua sciolgono a t

$$0,1774 + 0,003349\ (t-0,2) + 0,0_5 6528\ (t-0,2)^2\ .$$

Operai alla temperatura di 11° e grammi 36,4582 della soluzione satura di sale argentico mi lasciarono come residuo gr. 0,0764, vale a dire

gr. 0,209 %

La formula di Sedlizki darebbe invece per $t = 11^0$

gr. 0,214 %

Le acque da cui separai l' acido isovalerianico furono trattate con etere, il quale lasciò per distillazione un residuo solubile in massima parte in aequa distillata. Misurai l' acidità totale della nuova soluzione e ne saturai metà con soda $\frac{N}{10}$. Poscia distillai a bagno di sabbia fino a che il liquido, che pesava, manteneva reazione nettamente acida. Le acque distillate furono trattate con nitrato d'argento ammoniacale, e per tal trattamento ebbi gr. 0,32 di precipitato bianco cristallino che dette all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,1947 di sale argentico dettero gr. 0,1078 di argento metallico, ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^4H^7O^2Ag$
Ag	55,36	55,38

Rimesso in libertà l'acido, che oramai posso chiamare butirrico, ne feci il sale calcico, che cristallizza in pagliette splendenti più solubili a freddo che a caldo. Questo fatto conferma che l' acido in esame è il butirrico normale o di fermentazione.

Riepilogando adunque, trovansi nella lanolina tre acidi grassi volatiti:

acido stearico;
" isovalerianico;
" butirrico normale;

ma debbo aggiungere ch'essi vi compariscono in piccolissima parte, sempre combinati alla colesterina, all'isocolesterina e probabilmente ad altri alcooli superiori. Infatti essi non possono ascriversi nè ad impurezza dell'acqua emulsionata, nè a residuo di un lavaggio incompleto, perchè la lanolina ha reazione nettamente neutra; e non possono neppure essere ritenuti allo stato di gliceridi, appunto perchè ottenni risultati negativi nella ricerca della glicerina.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Sulla presa del cemento Scott;

nota preliminare di G. GIORGIS.

(*Giunta il 23 settembre 1893*).

In una memoria comparsa nel 1857 nel Dingler's Politechinische Journal [1] H. D. Scott proponeva un nuovo cemento risultante dalla cottura di un miscuglio di solfato e d'ossido di calcio.

Sia nella memoria succitata che nelle altre che comparvero in seguito sullo stesso argomento [2] nulla è detto riguardo alla presa di questo cemento speciale: per cui credendo l'argomento importante e degno di speciale studio mi vi sono accinto.

Dirò subito che i risultati ottenuti finora sia perchè gli osperi-

[1] H. D. Scott, " Ueber Patent Coment ". Dingler Politechnische Journal 1857, pag. 292.

[2] F. Scott, " Ueber Scott's Coment ". Dingler Politechnische Journal 1871, pag. 58. Idem, 1871, pag. 355.

Fr. Koapp, " Ueber Scott's Cement ". Dingler Politechnische Journal 1871, pag. 513.

menti furono fatti su un prodotto molto imperfetto (1) sia per le difficoltà che presenta il lavoro sono lontani dal risolvere la questione; tuttavia li riporto anche allo scopo di prendere data; riservandomi di proseguirne lo studio con un prodotto migliore.

Nella sua memoria originale H. D. Scott propone per la preparazione del suo cemento tre diverse miscele risultanti rispettivamente di due molecole di solfato di calcio con una, due o tre molecole di ossido di calcio.

Il miscuglio che io sottoposi alla cottura e su cui istituii le mie esperienze e il secondo quello cioè risultante da due molecole di solfato di calcio con due di ossido; che equivale cioè in peso a gr. 362,5 di $CaSO^4$ e 149,26 di CaO.

Questo miscuglio fu cotto fino a parziale fusione; parte di esso fu messo da parte per l'osservazione microscopica; l'altra si polverizzò finamente; poscia bagnata con acqua a seconda delle prescrizioni date dallo Scott stesso nella nota memoria se ne costrusse un piccolo parallelepipedo, che dopo circa ventiquattr'ore presentando una considerevole durezza venne immerso nell'acqua ove fu lasciato stare per circa un mese; durante il qual periodo si osservò che la sua durezza e consistenza aumentava.

Durante l'impastamento con acqua non si aveva alcun aumento di temperatura ciò che avveniva invece se si impastava il miscuglio prima di cuocerlo.

Il fatto è importante come quello che sta ad indicare una modificazione avvenuta durante la cottura dell'ossido di calcio; e si è perciò che ho voluto notarlo.

Estratto allora dall'acqua si sottopose all'osservazione microscopica insieme alla sostanza semifusa di cui si disse prima; ed ecco in breve quanto venne osservato.

La sostanza semifusa costituita dalla miscela di gesso e calce si presenta sotto l'aspetto di una massa vetrosa semidiafana di color bianchiccio con leggiera tendenza al giallo verdognolo; colore dovuto forse ad impurità, nella quale vi sono irregolarmente distribuite parti più trasparenti a contorni non definiti e cavità bollose.

(1) Il prodotto impiegato era stato cotto da me stesso in un forno da laboratorio; senza poter quindi far tesoro di tutte le precauzioni che la tecnica suggeriaoe per la buona riuscita dell'operazione.

Tale massa osservata al microscopio in sezione sottile lascia vedere in una materia fondamentale amorfa, vetrosa; una sostanza cristallizzata distribuita per plaghe irregolari a contorno frastagliato, in cui stanno dei vani occupati da quella materia.

La sostanza cristallizzata polarizza vivamente, ha due direzioni normali di sfaldatura, si spegne per plaghe parallelamente a queste ultime, ha i caratteri dell' anidride e pare predomini sulla parte vetrosa e renda bianchiccia la massa fusa. Le parti poi più trasparenti è a credere corrispondano alla materia amorfa scevra di quella cristallizzata.

Nella sezione si osservano inoltre alcuni aghetti che si comportano come il gesso e non credo improbabile siano dovuti alla idratazione del solfato di calcio avvenuta durante la preparazione dalla lamina sottile da osservarsi al microscopio.

Una sezione fatta nel parallelepipedo di cui sopra si disse appare microcristallina e vi si possono distinguere tre elementi o parti diverse.

Di queste una che si può dire fondamentale è dovuta ad una sostanza d' aspetto granulare, accumulata per loppiù a guisa di concentrazioni micro-cristalline; è poco rifrangente e polarizza debolmente per aggregazione. In essa spiccano aciculi non ben definiti; i quali polarizzano meno debolmente; ed infine vi si nota sparsa irregolarmente una sostanza di spiccata rifrangenza in forma di laminette o frammenti a contorno frastagliato irregolare, la quale ha sfaldature normali cui corrispondono le direzioni d'estinzione e che sembra essere quella che disposta a plaghe si è incontrata nella massa vetrosa del prodotto cotto non ancora impastato coll'acqua.

In modo poi affatto accidentale ed in minima quantità s'incontrano tenui laminette di sesquiossido di ferro ed altre sostanze dovute ad impurità dei materiali usati nella preparazione del cemento.

Questi sono i risultati dell'osservazione microscopica; mi riservo di farne un'osservazione più attenta ed accurata quando avrò come dissi, un prodotto migliore, nonchè lo studio chimico delle diverse sostanze di cui l'osservazione microscopica ha segnalata l'esistenza.

Ho creduto poi importante il vedere come si comportava una soluzione soprasatura ottenuta agitando in un recipiente chiuso

per cinque o sei minuti dieci o dodici grammi di uno dei miscugli proposti dallo Scott; con $^1/_2$ litro circa di acqua distillata affatto priva di acido carbonico ciò che si otteneva mantenendola per alcune ore in contatto d'ossido di calcio in una bottiglia chiusa.

Il miscuglio impiegato fu quello che consta di 2 molecole di solfato di calcio per 3 di ossido. Si filtrò ed il liquido in una capsula si pose in un essiccatore ad acido solforico e potassa caustica onde evitare la presenza di acido carbonico.

Dopo due giorni si raccolsero i cristalli formatisi, si lavorano colle acque madri ed asciugati fra carta vennero analizzati.

L' esperimento venne ripetuto tre volte ed ecco i risultati percentuali ottenuti :

	I.	II.		III.
		a	*b*	
CaO	33,54	33,47	33,22	34,66
SO^3	46,11	46,21	44,85	44,38

e calcolando sul composto anidro

	I.	II.		III.
		a	*b*	
CaO	42,10	42,00	42,55	41,97
SO^3	57,90	58,00	57,45	58,03

Nell'esperimento I onde eliminare ogni traccia di carbonato calcico che si fosse potuto formare e che a causa del suo peso molecolare minore di quello del solfato avrebbe potuto far aumentare il percentuale della calce; i cristalli vennero lavati con acido cloridrico diluito e poi successivamente con acqua finchè l'acidità era completamente sparita ed allora poi si asciugarono fra carta.

Essendomi poi nato il dubbio che l' acido cloridrico potesse alterare la composizione dei cristalli; per quelli ottenuti nell'esperimento III tentai di determinare direttamente per pesata l'acqua e l'anidride carbonica che por caso potesse esservi contenuta; scaldando la sostanza in uno dei soliti apparecchi proposti da Fresenius e raccogliendo successivamente l' acqua in un tubo a cloruro di

calcio e l' anidride carbonica in un tubo di Geisler a bolle con soluzione d'idrato di potassio. Detti due tubi pesati preventivamente lo furono pure dopo finita l'operazione; l'aumento del tubo a cloruro mi dava la quantità di acqua contenuta nella mia sostanza, quantità che come si vede dal quadro sopra riportato era del 20,69 %, l'aumento del tubo a bolle avrebbe dovuto darmi invece il peso dell' anidride carbonica se pure la mia sostanza no conteneva.

Il non avere questo tubo cambiato di peso mi provava che la mia sostanza era affatto priva di anidride carbonica. Come controllo all'operazione ho avuto cura di pesare prima e dopo di essa l'apparecchio in cui riscaldavo la sostanza; la diminuzione di peso di esso corrispondeva esattamente all' aumento di peso del tubo a cloruro, prova che la perdita di peso per riscaldamento era dovuta unicamente all'acqua.

Il solfato di calcio cristallizzato $CaSO^4$, $2H^2O$ ha la seguente composizione centesimale:

		%
CaO	56	32,56
SO^3	80	46,51
H^2O	36	20,93
	172	100,00

Se si paragonano questi percentuali con quelli sopra riportati si vede che in ognuno di quelli si ha un aumento nel percentuale della calce ed una diminuzione nel percentuale dell'anidride solforosa quasi accennando ad una tendenza a formare un sale basico che presenterebbe un certo interesse anche dal punto di vista della chimica generale.

I risultati ottenuti finora sia per il piccolo numero sia anche per le piccole differenze fra i percentuali della calce e dell'anidride solforica nei due quadri sono ben lungi dal permettere delle conclusioni nette in proposito.

A tutti è noto quanto sia difficile identificare questi sali basici di calcio; basti ricordare gli studi che da molti anni si fanno per accertare la formula dell' ossicloruro su cui esistono già parecchi lavori.

Dietro la supposizione che forse nei cristalli i quali si fossero potuti avere dalle acque madri l'aumento della calce sarebbe stato maggiore, tentai di ottenerli; ma pur troppo non vi riuscii poichè per quanto io abbia lasciate nell'essiccatore le dette acque madri per più giorni non ottenni cristalli di sorta. Finalmente ho voluto cercare la solubilità simultanea del solfato e dell'ossido di calcio. A tale scopo ho posto quaranta o cinquanta grammi del miscuglio proposto da Scott di 2 molecole di solfato e di 3 di ossido di calcio in un cilindro a tappo smerigliato con circa $^1/_2$ litro d'acqua distillata ed ho agitato per circa un'ora. Ho lasciato il tutto a sè per circa tre ore e poi ho filtrato ed in due porzioni misurate del liquido filtrato ho dosato rispettivamente la calce e l'acido solforico; avevo così i dati necessari per calcolare quanto ossido e quanto solfato di calcio era sciolto nel mio liquido. La temperatura al momento della filtrazione era di 13°.

La solubilità del solfato di calcio a 13° è di circa 2 $^0/_{00}$ e quella dell'idrato 1,315 $^0/_{00}$; nel caso mio invece ho trovato 1,628 pel solfato ed 1,633 per l'idrato; ho avuto cioè nel caso mio una diminuzione pel solfato ed un aumento nell'idrato.

Anche da questo fatto non trarrò conseguenze immediate; ne prendo però nota nella sicurezza che anch'esso possa recare il suo utile contingente a risolvere cogli altri la questione in discorso.

Concluderò ripetendo quello che già dissi più sopra che cioè i risultati finora ottenuti non mi permettono di trarne delle conclusioni che pel momento sarebbero troppo azzardate e proponendomi di ritornare sull'argomento quando abbia a mia disposizione un materiale migliore e più adatto al caso mio.

Analisi di alcune malte a pozzolana;

di ORAZIO REBUFATT.

(*Giunta il 23 settembre 1893*).

Malgrado che le malte a base di calce grassa e pozzolana non abbiano perduto, almeno in Italia, la primitiva importanza, pure del tutto negletto può dirsi oggi lo studio di esse.

Varie sono le ragioni di questo fatto.

Allorquando sul principiare del nostro secolo lo studio dei prodotti idraulici entrò coi lavori del Vicat in una fase positiva, lo studio delle malte a pozzolana fu appena sfiorato, che ben presto l'attenzione dei chimici e dei tecnici si volse specialmente alle calci idrauliche, sostanze che era facile ottenere dapertutto sia da calcari naturali che artificialmente, mentre le pozzolane costituivano quasi il monopolio di alcune date regioni. Più tardi poi apparve sul mercato il cemento Portland che ben presto attiro a sè l'attenzione generale e che oggi a causa della facilità del suo impiego e della elevata resistenza delle sue malte è fuori d'Italia impiegato generalmente, per non dire quasi esclusivamente, malgrado che esso non possa vantare in suo favore, come le malte a pozzolana, la esperienza di un paio di millennii.

Però se l'abbandono dello studio delle malte a pozzolana vien così a essere giustificato fuori d'Italia, non lo è fra noi ove tali malte continuano ad usarsi su larga scala. Ed è invero poco confortante il vedere che anche oggi noi non abbiamo nulla, o quasi nulla, aggiunto ai criterii ed ai metodi dei costruttori romani.

Volendo io contribuire del mio meglio a far cessare un tale stato di cose ho cominciato da qualche tempo una serie di ricerche sulle malte a pozzolana. In sul principio del mio lavoro ho eseguito, tanto per orientarmi, l'analisi di alcune malte a pozzolana di varia età e ora pubblico qui appresso due di tali analisi, riservandomi di riferire fra breve sulle mie esperienze ora in corso.

Le malte delle quali riferisco le analisi sono due: l'una è una malta romana vecchia di quasi duemila anni e l'altra è una malta moderna di non più che venti anni fa.

Ho potuto procurarmi queste due malte grazie alla estrema cortesia del mio egregio amico Ingegnere Lo Gatto al quale rendo qui i miei migliori ringraziamenti.

Dirò prima dell'aspetto delle due malte, poi della preparazione delle stesse per l'analisi ed in ultimo dei metodi e dei risultati dell'analisi stessa.

Malta romana. — Questa malta fu tolta da uno degli antichi piloni romani esistenti nel porto di Pozzuoli e precisamente dal più avanzato nel mare, sul quale sorge adesso un piccolo faro. La costruzione di questo pilone è forse anteriore, ma certo non di

molto posteriore al principio dell'era nostra, cosicchè esso conta circa 2000 anni di età. Fu raccolta la malta per mezzo di un palombaro alla base del pilone stesso a m. 11,50 di profondità.

La malta raccolta in quel punto è stata evidentemente sempre immersa nè ha potuto subire alcuna alterazione per azione dell'aria atmosferica.

I pezzi di muratura staccati dal piccone avevano perduto nel lato bagnato dall'acqua la maggior parte della malta ed erano fittamente incrostati di conchiglie e di alghe, ma nella superficie di frattura la malta si mostrava perfettamente compatta.

Il pietrame della muratura era costituito da tufo giallo dell'istesso aspetto di quello ancora oggi in uso a Napoli, nè vi mancavano le pomici ed i lapilli, compagni ordinarii della pozzolana, più scarse le prime e più abbondanti gli ultimi.

La malta bagnata presentavasi di color grigio giallognolo che passava al grigiastro col prosciugamento.

Raccolta di fresco e ancora bagnata la malta mostrava qua e là, guardata con una lente, degli ammassi di lamelle cristalline translucide che era impossibile poi scorgere quando la malta era stata per qualche giorno all'aria.

La durezza della malta ancora umida non superava di molto quella della creta, ma col disseccamento aumentava leggermente.

Malta moderna. — Questa malta è stata tolta da un calcestruzzo grasso, compoeto di ferrugine (scoria vulcanica) calce grassa e pozzolana di Baia, e messo in opera da circa 20 anni al molo San Vincenzo nel porto di Napoli. La malta era di color grigio-chiaro uniforme ed aveva durezza eguale alla precedente, tranne nelle parti aderenti alla ferrugine che erano molto più dure.

Preparazione meccanica. — I pezzi di muratura o di calcestruzzo venivano battuti dolcemente con un martello di legno del peso di circa $^1/_2$ chg. in modo da staccare a poco a poco la malta dai ciottoli e dalla ghiaia senza rompere questi ultimi. La malta staccata si esaminava prima accuratamente pezzetto a pezzetto scartando quelli che tenessero incastrati frammenti di pietrame e poi i pezzi scelti si battevano dolcemente collo stesso martello in modo da ridurli alla consistenza di una sabbia grossolana.

Questa si buttava su di uno staccio di circa 100 maglie per cm^2 e la parte passata attraverso lo staccio si adoperava per l'analisi.

Metodo dell' analisi. — Una prima porzione di malta seccata a 100° sino a peso costante veniva calcinata al rosso e se ne determinava la perdita di peso.

Un' altra porzione egualmente seccata a 100° veniva messa a digerire con acido cloridrico normale per due o tre giorni alla temperatura ordinaria (20-25°).

La quantità di acido cloridrico era proporzionale a quella della malta e precisamente di 50 cm^3 circa per ogni grammo di malta. Scorso il tempo stabilito si separava per filtro il liquido acido dalla parte insolubile e si lavava questa accuratamente sino a che l'acqua di lavaggio non avesse più reazione acida.

Le acque di lavaggio insieme al liquido acido primitivo venivano evaporate a b. m. in capsula di platino e quindi al solito modo, resa insolubile la silioe si determinavano coi soliti metodi nel liquido separato, il ferro, l'allumina, la calce, la magnesia ecc. La parte insolubile della malta rimasta sul filtro veniva alla sua volta estratta con una soluzione bollente di carbonato sodico purissimo, ripetendo l' estrazione tre o quattro volte e poi lavando il residuo sul filtro con acqua calda sino al cessare della reazione alcalina.

Il residuo (che era stato raccolto su di un filtro tarato) veniva dopo di ciò seccato a 100° sino a costanza di peso poi calcinato al rosso e ripesato.

La soluzione alcalina, veniva acidulata con acido cloridrico e poi evaporata a b. m. onde dosarvi la silice.

Ciò che restava della malta dopo il trattamento con acido cloridrico e con carbonato sodico, era una sabbia nella quale abbondavano pagliette di mica e altri elementi cristallini.

Non ho creduto procedere ad un'analisi quantitativa dei singoli elementi in questa sostanza perchè la costituzione chimica di essa non poteva avere alcun interessere per lo studio della costituzione della malta.

Calcolo dei risultati. — La quantità dei singoli elementi veniva calcolata in $^0/_0$ della parte solubile (differenza fra la malta impiegata per l'analisi e la parte insolubile). La quantità d'acqua propria alla parte solubile veniva determinata sottraendo dall' acqua contenuta in tutta la malta, usata per l'analisi, la perdita di peso al rosso della parte insolubile.

Si ebbero a questo modo i risultati seguenti:

Insolubile $^0/_0$ della malta totale.

Malta romana	33,68
Malta moderna	52,18

In 100 di parte solubile.

	Malta romana	Malta moderna
Acqua	18,14	22,04
Silice	33,64	32,60
Allumina	32,61	28,38
Ferro sesquiossido	1,68	4,23
Calce	5,66	6,67
Magnesia	3,56	2,35
Potassa	5,15	2,86
Soda		1,82
	100,45	100,92

Le piccole eccedenze su 100 sono dovute in parte al ferro che è calcolato come sesquiossido mentre trovasi nella malta in buona parte allo stato di protossido, e pel resto alla determinazione indiretta dell'acqua che fatta con un materiale per sua natura poco omogeneo può sempre condurre a piccoli errori.

Dando uno sguardo ai risultati ottenuti, ciò che sorprende a prima vista si è la somiglianza della composizione nel *cemento* delle due malte.

Malgrado l'età diversissima, malgrado le materie prime diverse e tenendo giusto couto delle leggiere differenze dovute a questa causa, appare evidente che il *cemento* di ambedue le malte è costituito da combinazioni dello stesso tipo e forse anche uguali. In presenza di questo fatto si sarebbe tentati quasi di stabilire una formola, per quanto provvisoria, per questo composto risultante dall' azione della calce grassa sulla parte attiva della pozzolana; ma bisogna a questo proposito osservare:

1° Che non tutta la quantità trovata degli elementi dosati fa parte essenziale del *cemento* della malta. Una parte degli alcali

e della magnesia proviene senza dubbio dall' acqua di mare che bagnava la malta, altre parti di altri elementi appartengono a sostanze semplicemente incluse nel *cemento* stesso.

2° Che noi non abbiamo nessuna conoscenza delle alterazioni che l'acqua di mare genera nella composizione chimica delle malte a pozzolana.

3° Che le malte esaminate sono a pozzolane trachitiche e che nulla sappiamo ancora di quanto riguarda le malte a pozzolane basaltiche.

Ad ogni modo dai risultati ottenuti possiamo concludere:

1° Che il *cemento* delle malte a pozzolana è un silicato idrato ricco in silice ed in allumina.

2° Che, per pozzolane trachitiche, la composizione di questo cemento oscilla intorno ai limiti espressi dal seguente rapporto molecolare:

$$5SiO_2 , 2 \text{ o } 3Al_2O_3 , 1 \text{ o } 2CaO + MgO , 10H_2O.$$

3° Che la composizione del *cemento* delle malte a pozzolana si allontana considerevolmente da quella del Portland. Il *cemento* delle malte a pozzolana è molto meno basico del Portland, ciò che spiega la sua indefinita resistenza nell' acqua di mare ove invece il Portland viene energicamente attaccato e non resiste che in grazia della sua impermeabilità.

I risultati di queste esperienze preliminari ci mostrano quanto sia interessante e fecondo l'argomento che io ho intrapreso a studiare.

L' influenza della composizione chimica e fisica della pozzolana sulla natura e la composizione delle malte, le condizioni di tempo e di mezzo nelle quali avviene la cementazione della malta stessa, l'influenza degli agenti esterni sulla malta già formata, sono quei lati del molteplice argomento che più richiamano l'attenzione. Non si può rispondere a tali questioni che per mezzo di ricerche sintetiche per loro natura lunghe e minuziose.

Io mi auguro che quelle da me già intraprese e sulle quali spero di poter riferire nel prossimo anno possano servire a posare le fondamenta di una teoria delle malte a pozzolana.

Sul potere rifrangente del fosforo.

III. Potere rifrangente di alcune combinazioni organiche del fosforo;

nota di FILIPPO ZECCHINI.

(*Giunta il 27 settembre 1893*).

In questa Nota proseguo lo studio dei composti del fosforo e mi occupo di alcune combinazioni organiche di questo elemento, degli eteri etilici dell'acido fosforoso e fosforico e dell'acido fosfenilico. Lo studio dell'acido fosfeniloso $P(C_6H_5)(OH)_2$ l'ho tentato, ma stante la poca solubilità di quest'acido nei diversi solventi, i dati che si ricavarono dalle soluzioni non erano molto concordanti fra loro e perciò tralascio di pubblicarli. Per ciò che riguarda il metodo esperimentale ed il calcolo dei risultati rimando alla mia 1ª Nota [1].

Cloruro di fosfenile $P(C_6H_5)Cl_2$.

Fu preparato dietro nostra richiesta dalla Fabbrica Schuchardt di Goerlitz col processo Michaelis [2], cioè per azione del tricloruro di fosforo sul benzolo. Il prodotto che era assai puro fu da me rettificato: bolliva alla temperatura di 221°,72-223° (corr.) alla pressione di 759 mm. (ridotta a 0°).

Trifenilfosfina $P(C_6H_5)_3$.

Proveniva dalla fabbrica Koenig di Lipsia. Il suo punto di fusione era a 78°. Le esperienze furono eseguite in soluzione benzolica, ed il benzolo di cui mi sono servito aveva questi valori :

$$\mu_{H_\alpha} = 1,50309 \quad ; \quad \mu_D = 1,50801 \quad ; \quad d_4^{7,8} = 0,89971$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,55950; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,32881 \quad .$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,56497; \quad \frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)d} = 0,33152 \quad .$$

(1) Rend. R. Acc. dei Lincei, Classe di Scienze fisiche ecc., vol. I. parte 2ª, pag. 433, anno 1892 e Gazz. chim. vol. XXIII, parte I, pag. 97.

(2) Liebig's Annalen, CLXXXI, pag. 280, anno 1876.

Furono esaminate due soluzioni, una all' 11,713 % alla temperatura di 6°,9; l'altra al 7,402 % alla temperatura di 4°,8.

Etere trietilfosforoso $P(C_2H_5O)_3$.

Fu preparato col processo di Zimmermann ([1]) modificato da Jähne ([2]), facendo agire sull'etilato sodico, sospeso nell'etere anidro, il tricloruro di fosforo. Bolliva alla temperatura di 185-186° in corrente d'idrogeno.

All'analisi ebbi i seguenti resultati:

I. gr. 0,1978 di sostanza dettero gr. 0,3109 di CO_2 e gr. 0,1628 di H_2O.

II. gr. 0,3588 di sostanza dettero gr. 0,5646 di CO_2 e gr. 0,2950 di H_2O.

Di qui:

	trovato per cento parti		calcolato per $P(C_2H_5)_3$
	I.	II.	
C	42,89	42,91	43,37
H	9,15	9,15	9,04

Ho esaminato sia al refrattometro che allo spettrometro campioni di diversa preparazione: su questa sostanza e sull'etere trietilfosforico ho insistito nelle determinazioni per le ragioni che svilupperò tra poco.

Etere trietilfosforico $PO(C_2H_5O)_3$.

Fu preparato col processo di Limpricht ([3]), facendo agire l'ossicloruro di fosforo sopra l'etilato sodico. Venne più volte rettificato. Bolliva a 204-205°. È un liquido incoloro, di odore aggradevole.

All'analisi ebbi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2142 di sostanza dettero gr. 0,3090 di CO_2 e gr. 0,1626 di H_2O.

II. gr. 0,1141 di sostanza dettero gr. 0,1630 di CO_2 e gr. 0,0864 di H_2O.

([1]) Zimmermann, Liebig's Annalen CLXXV, pag. 10, anno 1875.

([2]) Jähne, Liebig's Annalen, CCLVI, pag. 272, anno 1890.

([3]) Limpricht, Liebig's Annalen, CXXXIV, pag. 347, anno 1865.

III. gr. 0,2384 di sostanza dettero gr. 0,3406 di CO_2 e gr. 0,1674 di H_2O.

Di qui:

	trovato per cento parti			calcolato per $PO(C_2H_5O)_3$
	I.	II.	III.	
C	39,27	39,00	38,97	39,56
H	8,43	8,41	7,71	8,24

Anche per questo etere ho fatto diverse determinazioni sopra campioni di diversa preparazione.

Cloruro ossietilfosforoso $P(C_2H_5O)Cl_2$.

Fu preparato seguendo le prescrizioni date dal Thorpe [1] facendo agire nelle proporzioni volute l'alcool assoluto sopra il tricloruro di fosforo. È un liquido incoloro che fuma un poco all'aria. Esso bolliva a 116° alla pressione di mm. 758,3 (ridotta a 0°). Il suo peso specifico lo calcolammo mediante la formula data dal Thorpe:

$$V = 1 + 0{,}00102304\, t + 0{,}00000187367\, t^2 + 0{,}00000000061\, t^3$$
$$(d_4^{\,0} = 1{,}30527)$$

All'analisi dètte i seguenti risultati:

Gr. 0,2646 di sostanza dettero gr. 0,1573 di CO_2 e gr. 0,0710 di H_2O.

Di qui:

	trovato per cento parti	calcolato per $P(C_2H_5O)Cl_2$
C	16,21	16,33
H	3,36	3,40

Acido fosfenilico $P(C_6H_5)O(OH)_2$.

Questo composto che può anche chiamarsi acido fenilfosfinico, fu preparato col processo Michaelis [2] facendo agire l'acqua sul tetracloruro di fosfenile tenuto raffreddato. Esso fondeva a 156-158°. Stante la piccola quantità non potei fare che una sola determinazione in soluzione acquosa: la concentrazione di questa era di 8,137 %.

Nelle due tabelle seguenti sono riuniti i resultati delle mie espe-

(1) Thorpe, Journ. Chem. Soc., vol. XXXVII, pag. 345, anno 1880.

(2) Michaelis, Liebig's Annalen, vol. CLXXXI, pag. 321, anno 1876.

rienze e dei miei calcoli: la rifrazione atomica del fosforo è stata calcolata in base alle costanti atomiche adottate in tutti i lavori che escono da questo Istituto: per l' etere trietilfosforico a uno degli atomi di ossigeno ho attribuito il così detto valore aldeidico, e lo stesso è a dirsi per uno degli atomi di ossigeno dell' acido fosfenilico.

TABELLA I.

Nome delle sostanze	Temperatura	d^t_4	$\mu_{H\alpha}$	μ_D	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu_D-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$\frac{\mu^2_D-1}{(\mu^2_D+2)d}$
Cloruro di fosfenile . . .	7°	1,33507	1,59870	1,60533	0,44844	0,45341	0,25579	0,25811
	5°,8	1,33693	1,59841	1,60499	0,44778	0,45370	0,25544	0,25771
Trifenilfosfina.	6°,9 (1)	0,92233	1,51963	1,52475	0,59276	0,59890	0,33407	0,33610
	4°,8 (2)	0,91527	1,51442	1,51933	0,59379	0,59768	0,33343	0,33518
Etere trietilfosforoso . . .	7°,4	1,08328	—	1,41338	—	0,38138	—	0,23048
	13°,4	1,07607	1,40877	1,41074	0,37987	0,38170	0,22964	0,23061
	27°	1,06007	—	1,40461	—	0,38168	—	0,23101
Etere trietilfosforico . . .	5°,7	1,08216	—	1,41065	—	0,37947	—	0,22927
	17°,1	1,07014	—	1,40674	—	0,38008	—	0,22989
	28°,1	1,06176	—	1,40268	—	0,37926	—	0,22967
Cloruro ossietilfosforoso.	24°,5	1,27182	1,46064	1,46400	0,36219	0,36467	0,21561	0,21656
	24°,5	1,27182	1,46105	1,46418	0,36251	0,36497	0,21578	0,21703
	12°,4 (3)	1,02846	—	1,34692	—	0,38022	—	0,22538

(1) I valori d^t_4, $\mu_{H\alpha}$ e μ_D si riferiscono ad una soluzione benzolica all'11,718 %.

(2) „ „ „ „ „ „ „ „ 7,402 %.

(3) „ „ „ „ „ „ „ „ 8,137 %.

Tabella II.

Nome delle sostanze	Formula	Peso molecolare	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_D-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d}$	$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}$	Rifrazione atomica del fosforo (n)		Rifrazione atomica del fosforo (n^2)	
							$\mu_{H\alpha}$	μ_D	$\mu_{H\alpha}$	μ_D
Cloruro di fosfenile .	$P(C_6H_5)Cl_2$	179	80, 21	81, 10	45, 75	46, 17	16, 19	17, 47	8, 29	8, 79
Trifenilfosfina.	$P(C_6H_5)_3$	262	155, 44	156, 75	87, 44	87, 94	24, 34	26, 16	11, 18	11, 79
Etere trietilfosforoso .	$P(C_2H_5O)_3$	166	63, 06	63, 34	38, 12	38, 30	5, 16	5, 08	2, 90	2, 97
Etere trietilfosforico .	$PO(C_2H_5O)_3$	182	—	69, 09	—	41, 79	—	7, 50	—	4, 17
Cloruro ossietilfosforoso	$P(C_2H_5O)Cl_2$	147	53, 26	53, 62	31, 71	31, 87	14, 36	14, 10	7, 93	8, 10
Acido fosfenilico . . .	$P(C_6H_5)O(OH)_2$	158	—	60, 07	—	35, 61	—	5, 07	—	2, 81

N. B. I valori che rappresentano le rifrazioni molecolari ed atomiche sono valori medii.

Nei derivati che contengono il gruppo fenile, eccettuato l'acido fosfenilico, il potere rifrangente atomico del fosforo è assai elevato: elevatissimo anzi nella trifenilfosfina, dalla quale si ricava un valore più grande che da tutte le altre combinazioni sin qui studiate, giacchè pel bijoduro di fosforo si ha soltanto 24,12 (formula n) e 9,92 (formula n^2). Questo fatto, cioè che nella trifenilfosfina il fosforo ha un grande potere rifrangente, ha molta analogia coll'altro da me scoperto per le basi feniliche [1]: nell'anilina $C_6H_5.H_2N$, l'azoto ha la rifrazione atomica 6,90 (n) e 3,07 (n^2), mentre nella trifenilammina questi valori salgono sino a 18,81 (n) e 8,32 (n^2). È però da osservarsi che le variazioni nel potere rifrangente non debbono essere pel fosforo così grandi come per l'azoto: infatti, mentre nella trietilammina l'azoto ha un valore di circa 5 (formula n) e 2,5 formula n^2) e poi nella trifenilammina quelli che sopra ho riportati, invece nella trietilfosfina il fosforo ha già un valore assai elevato 17,24 (formula n) e 9,47 (formula n^2): cosicchè mentre per l'azoto il rapporto fra le due rifrazioni atomiche è circa di 1 : 3 per il fosforo invece è di circa 1 : 1,5 per la formula n e ancora piò piccolo per la formula n^2: è però anche in questo caso innegabile l'esaltamento prodotto dal fenile.

Confrontando il cloruro di fosfenile col tricloruro di fosforo troviamo che la sostituzione del fenile al cloro ha prodotto un aumento nel potere rifrangente che si rende specialmente sensibile per la formula n; infatti:

	Rifrazione atomica del fosforo	
	Formula n	Formula n^2
Tricloruro di fosforo PCl_3	14,89	8,32
Cloruro di fosfenile $P(C_6H_5)Cl_2$	17,47	8,78

Nel cloruro ossietilfosforoso la rifrazione atomica del fosforo è poco differente, un po' minore, da quella che esso ha nel tricloruro: le differenze sono tali che si potrebbe quasi ritenere che rientrassero uegli errori di osservazione. È da notarsi inoltre per

(1) F. Zecchini, " Sopra un notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche ". Rend. R. Acc. Lincei, Classe di scienze fisiche ecc., voi. II, parte 1ª, pag. 491, anno 1893 e Gazz. chim. voi. XXIII, II, pag. 42.

il cloruro ossietilfosforoso come per la riga D (formula n) si ricava pel fosforo una rifrazione atomica un poco minore che per la riga $H\alpha$: ciò dipende, a mio credere, dal fatto che si tratta di un composto a piccola dispersione contenente relativamento molto idrogeno e molto cloro, elementi che per la riga D hanno costanti atomiche maggiori assai che per la riga $H\alpha$ (1).

Notevole assai è il comportamento dei due eteri, il trietilfosforoso e il trietilfosforico; tanto notevole che io ho creduto necessario di prepararli diverse volte, di analizzarli e di esaminarli ripetutamente: le analisi e le osservazioni riportate in questo lavoro non sono che una parte delle molte che ho fatto e che erano abbastanza d'accordo fra di loro. Facendo al solito il calcolo noi abbiamo per il fosforo valori assai diversi: nell'etere fosforico un valore assai più elevato che nell'etere fosforoso:

	Rifrazione atomica del fosforo	
	Formula n	Formula n^2
Etere trietilfosforoso $P(OC_2H_5)_3$	5,08	2,97
Etere trietilfosforico $PO(OC_2H_5)_3$	7,50	4,17

I due eteri si comportano assai diversamente dagli acidi liberi (2): in primo luogo è diverso il valore che si ricava pel fosforo: dall'acido fosforoso si avrebbero i numeri 5,94 (n) e 2,77 (n^2) e dall' acido fosforico i numeri 4,08 (n) e 1,46 (n): di più mentre la differenza tra la rifrazione molecolare dell' etere trietilfosforoso e quella del trietilfosforico è di 5,94 (n) e di 3,69 (n^2), quella invece tra l' acido fosforico [23,95 (n); 14,25 (n^2)] ed il fosforoso [22,02 (n); 13,15 (n^2)] è appena di 1,95 (n) e di 1,10 (n^2): e molto diversamente vanno le cose confrontando il fosfato bisodico

Na_2HPO_4 [29,12 (n); 16,52 (n^2)]

col fosfito sodico

Na_2HPO_3 [26,00 (n); 14,66 (n^2)]

(1) F. F. Zecchini, " Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio ". Rend. R. Acc. dei Lincei, Classe di scienze ecc., vol I, parte 2ª, pag. 187, anno 1892 e Gazz. chim. vol. XXII, II, pag. 592.

(2) F. Zecchini, " Potere rifrangente degli acidi del fosforo e dei loro sali sodici ". Rend. Acc. dei Lincei. Classe di scienze fisiche ecc., vol. II, parte 1ª, pag. 31, anno 1893 e Gazz. chim. vol. XXIII, I, pag. 109.

la differenza è qui di 3,12 (n) e di 1,87 (n^2): la differenza avrebbe qui un valore intermedio : si avrebbe questo fatto : dal confronto fra i due eteri per l'ossigeno aldeidico si ricaverebbe un valore quasi doppio di quello generalmente ammesso; dal confronto fra i due acidi un valore quasi metà: dal confronto tra i due sali un valore quasi normale.

Quale dei due eteri si comporta in modo anomalo? Saranno troppo grandi i valori relativi all'etere fosforico o troppo piccoli quelli relativi al fosforoso?

Considerando l'etere fosforico come risultante dall'unione di tre molecole di alcool etilico con una di acido fosforico per elimina zione di tre molecole di acqua noi otteniamo tanto per la formula n che per la formula n^2 dei numeri che si accordano abbastanza bene con quelli dati dalla esperienza :

(Formula n)

Acido fosforico		Tre molecole d'alcool etilico		Tre molecole d'acqua		Una molecola di fosfato trietilico
H_3PO_4	+	$3C_2H_5OH$	—	$3H_2O$	=	$PO(OC_2H_5)_3$
23,95		62,49		16,8		69,64

Invece fu trovato 69,09.

(Formula n^2)

Acido fosforico		Tre molecole d'alcool etilico		Tre molecole d'acqua		Una molecola di fosfato trietilico
H_3PO_4	+	$3C_2H_5OH$	—	$3H_2O$	=	$PO(OC_2H_5)_3$
14,25		38,22		10,87		41,60

Invece fu trovato 41,79.

Come si può ben prevedere questo accordo non si ha per l'etere fosforoso : facendo il calcolo in modo perfettamente analogo si avrebbe come valore calcolato 67,71 , mentre il trovato è 63,34 (formula n) e 40,50 invece di 38,12 (formula n^2). Sembrerebbe dunque che fosse proprio il fosfito trietilico che si comporta in modo anormale , mentre normalmente si comporta il fosfato. È inutile il dire che se si ricava dal fosfato il valore di P_2O_5 si ha un numero che si accorda abbastanza con quelli che si possono ricavare per questa anidride dall'acido orto e metafosforico, mentre per P_2O_3 dall'etere fosforoso si hanno numeri eccessivamente bassi.

È a notarsi come spesso il valore ottico del residuo alogenico che si ricava dall'acido libero è presso a poco lo stesso di quello che si ricava dagli eteri: ciò constatarono il Nasini e il Costa per l'acido solforico e ciò vale anche qui per l'acido fosforico, mentre, come è naturale, per l'acido fosforoso si hanno forti divergenze. Se il comportamento speciale del fosfato di etile dipenda dalla natura prevalentemente bibasica dell'acido fosforoso e dalla funzione di quell'atomo di ossigeno che si ammette non trovarsi nelle stesse condizioni degli altri due è questione che abbisogna di altre esperienze per essere non dirò risoluta, ma trattata.

Nondimeno a questo riguardo mi sembra di una certa importanza il fatto che nell'acido fosfenilico, malgrado la presenza del fenile che pel solito produce dei notevoli esaltamenti nel potere rifrangente, il fosforo entra con rifrazioni atomiche assai piccole, identiche può anzi dirsi con quelle che ha nel fosfito d'etile: ciò porterebbe quasi a credere che il fosfito trietilico non fosse altro che l'etere etilico dell'acido etilfosfinico. Su tale argomento che sino ad ora non è stato oggetto che di pochissimi studî mi propongo di ritornare tra breve.

Padova. Istituto chimico della R. Università. Luglio 1893.

Sulla preparazione del piombo trietile;

nota di A. GHIRA.

(Giunta il 27 settembre 1893).

In occasione di un lavoro da me eseguito sul potere rifrangente di alcuni composti organo-metallici e che prestissimo sarà pubblicato io cercai di preparare anche il così detto piombo sesquietile. È noto che si trovano registrati nella letteratura due composti organici del piombo che apparterrebbero al tipo PbX_3 o Pb_2X_6, come generalmente si preferisce di scriverli; il piombo sesquietile $Pb_2(C_2H_5)_6$ e il piombo sesquiamile $Pb_2(C_5H_{11})_6$: esisterebbero inoltre diversi derivati che però rientrerebbero a dire il vero nel tipo PbX_4; così i composti di addizione cogli alogeni $Pb(C_2H_5)_3Cl$ . . . ;

così i sali in cui entrerebbe il radicale monovalente $Pb(C_2H_5)_3$: ad esempio l'acetato $Pb(C_2H_5)_3 . C_2H_3O_2$. Le due combinazioni sopra rammentate sarebbero interessantissime, giacchè sono le sole del piombo che apparterrebbero indiscutibilmente al tipo PbX_3 non essendo ancora bene stabilita la natura del sesquiossido Pb_2O_3, e interessantissimo poi sarebbe di determinare la loro grandezza molecolare. La combinazione meglio descritta è il piombo sesquietile che sarebbe un liquido che bolle decomponendosi, insolubile nell'acqua, avente il peso specifico 1,471 a 10°. Esso si scomporrebbe alla luce con separazione di piombo metallico, all'aria assorbirebbe ossigeno e acido carbonico per dare il carbonato $[Pb(C_2H_5)_3]_2CO_3$: si combinerebbe poi facilmente cogli alogeni addizionandoli e darebbe pure facilmente sali. Queste sono le indicazioni dei signori Löwig e Klippel che primi e soli ottennero tale combinazione. Il piombo sesquiamile fu ottenuto dal Klippel che lo descrive come un liquido denso, di cui preparò pochi derivati.

Nel trattato del Gmelin (Suppl. I, Abth., p. 509, anno 1867) si trova riportato per esteso il processo di preparazione secondo Löwig e Klippel. Essi fecero agire il joduro di etile sopra una lega di piombo e sodio, l'uno adoperando una lega fatta con una parte di sodio e sei di piombo, l'altro una lega di una parte di sodio e tre di piombo. Questi esperimentatori osservarono che dopo pochi minuti si aveva una viva reazione con forte svolgimento di calore tanto che questo era sufficiente per far distillare il joduro di etile, il quale si faceva poi agire nuovamente e la preparazione si considerava come terminata allorchè la sostanza solida che restava nell'apparecchio non dava più reazione coll'acqua, in altri termini quando tutto il sodio si era trasformato in joduro. Io ho ripetuto le esperienze ponendomi esattamente nelle condizioni descritte da Löwig e Klippel: adoperai leghe di quelle determinate proporzioni, ed anche, visti riuscire inutili i tentativi, leghe a proporzioni diverse, ma il risultato fu sempre lo stesso: *non osservai mai reazione violenta nè svolgimento di calore.* Scaldai allora a ricadere per diversi giorni e non ottenni nessun prodotto: il joduro di etile rimaneva per la massima parte inalterato. Il fatto della reazione violenta così recisamente affermato da Löwig e Klippel mi suggerì l'idea di adoperare joduro di etile umido e di

operare in apparecchi non asciutti. A questo proposito debbo ricordare che il prof. Nasini insieme col signor A. Scala dimostrarono [1] come il composto che secondo Löwig e Scholz [2] si sarebbe formato per azione dell'amalgama di sodio sopra un miscuglio di joduro di etile e solfuro di carbonio, e che sarebbe stato il trisolfuro d'allile $C_6H_{10}S_3$, non si forma affatto: e mentre secondo Löwig e Scholz si doveva avere subito una reazione violenta e forte riscaldamento non si ha invece reazione: è soltanto quando si adoperano liquidi e recipienti non bene asciutti che si ha reazione e si forma allora, come era facile a prevedersi, del solfocarbonato di etile, che Löwig e Scholz non riconobbero e al quale, forse perchè impuro, attribuirono la formula $C_6H_{10}S_3$, invece di quella che realmente gli spetta $C_5H_{10}S_3$. A me è accaduto lo stesso fatto che al prof. Nasini e al signor Scala: vidi che realmente, se tutto non è asciutto, si ha reazione e si forma una piccola quantità di un composto che constatai però essere *piombo tetraetile;* aggiunsi acqua in maggior quantità ed ebbi allora tutti i fenomeni descritti da Löwig e Klippel; ma il prodotto ottenuto era anche questa volta piombo tetraetile, come potei facilmente constatare confrontandolo con altro piombo tetraetile da me preparato per azione dello zinco etile sul cloruro di piombo e come dimostra anche la seguente determinazione.

Gr. 0,4418 di sostanza dettero gr. 0,4092 di solfato di piombo.

Quindi:

	trovato	calcolato $Pb((C_2H_5)_4$
Pb %	63,84	64,08

Senza pronunziarmi sulla reale esistenza del piombo sesquietile e di altri prodotti analoghi io credo di potere affermare che il il piombo sesquietile non si forma col processo indicato da Löwig e Klippel. È probabile che essi avessero tra le mani del piombo tetraetile impuro e che nelle loro analisi ci sia stata una leggera

(1) R. Nasini e A. Scala, " Sul preteso trisolfuro d'allile ". Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. III, 1, pag. 506, anno 1887.

(2) Journ. prakt. Chemie, LXXIX, pag. 441, anno 1860. Estratti nel Chem. Centr. anno 1860, pag. 761; Rep. Chimie, II, pag. 331; Jahrsbericht der Chemie, anno 1860, pag. 397.

perdita, assai facile ad avvenire quando si opera la combustione di questo composto, come pur troppo io ho dovuto constatare. E non credo che sia troppo ardito di supporre che realmente sino ad ora composti del piombo del tipo PbX_3 o Pb_2X_6 non sono stati nè studiati nè isolati. Spero fra non molto di ritornare su questo argomento.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1893.

Sintesi delle cresolcumarine;

nota di A. CURATOLO e G. PERSIO.

(*Giunta agli 11 ottobre 1893*).

$$C_6H_4\begin{cases} O \diagdown \\ CH:C.CO \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O\,.\,C_6H_4CH_3 \end{cases}$$

Quantità equimolecolari di orto, meta e paracresolglicolato sodico secco e di aldeide salicilica vennero scaldate singolarmente con eccesso di anidride acetica, a bagno d'olio per 6 ore circa a 150-160°. In tutti i tre casi si ottenne una massa liquida molto colorata in bruno, che col raffreddamento divenne quasi del tutto solida.

Il prodotto della reazione si fece bollire con molta acqua per circa mezz'ora; restò indisciolta una massa molle che fu separata, lavata e scaldata con eccesso di soluzione di carbonato sodico (20 %). Con questo trattamento si ebbe indisciolta una sostanza molle, bruna che per raffreddamento si solidificò, assumendo un aspetto quasi cristallino. Questa fu separata per filtrazione, lavata, compressa tra carta e purificata sciogliendola in una soluzione di idrato potassico (30 %), che si colorava in giallo-bruno, riprecipitandola con acido cloridrico, lavando il prodotto con soluzione di carbonato sodico e poi con acqua e cristallizzandola finalmente dall'alcool in presenza di carbone animale.

Si ottenevano così le cresolcumarine di buono aspetto, ma leg-

germente colorate in giallo. Per ripetute cristallizzazioni dall'alcool si giunse ad ottenerle perfettamente incolore.

Ortocresolcumarina.—Si presenta in pagliette micacee, splendenti e fusibili a 100-101°.

È insolubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool e nell'etere; nella soluzione di potassa fredda si scioglie e gli acidi la riprecipitano quasi inalterata.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1935 di sostanza, bruciati con ossido di rame, fornirono gr. 0,5395 di CO_2 e gr. 0,090 di H_2O.

Calcolando per cento si ha:

C = 76,02
H = 5,16

La teoria per la formola $C_{10}H_{12}O_3$ richiede per cento:

C = 76,19
H = 4,76

Metacresolcumarina. — Cristallizza in pagliette lucenti come la precedente, fusibili a 106-107°. Si comporta ugualmente con i solventi e con la potassa.

Analizzata diede i seguenti risultati:

Gr. 0,3260 di sostanza hanno prodotto gr. 0,9105 di CO_2 e gr. 0,1390 di H_2O.

Calcolando per cento si ha:

C = 76,17
H = 4,73

Paracresolcumarina. — Ha quasi gli stessi caratteri dei due altri isomeri e fonde a 113-114°.

Risultati analitici:

I. gr. 0,2663 di sostanza dettero gr. 0,7456 di CO_2 e gr. 0,1210 di H_2O.

II. gr. 0,2936 di sostanza dettero gr. 0,8171 di CO_2 e gr. 0,1250 di H_2O.

Calcolando per cento :

	I.	II.
C =	76,35	75,90
H =	5,04	4,73

Le soluzioni potassiche concentrate e calde finiscono per agire sulle cresolcumarine, onde per ottenerle pure è necessario lavarle di nuovo con soluzione di carbonato sodico dopo di averle riprecipitate dalla potassa.

Infatti avendo scaldato all' ebollizione per molto tempo con soluzione concentrata di potassa (50 $^0/_0$) rispettivamente le tre cresolcumarine si manifestò l' odore del cresolo corrispondente ; la soluzione fredda fu acidulata con acido cloridrico ed il precipitato fu trattato con soluzione di carbonato sodico a caldo. Dopo avere filtrato per separare la cresolcumarina inalterata, il liquido acidulato lasciò precipitare un acido bianco con aspetto cristallino, che dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente e dall'alcool fuse a 193-195^0 e che a noi sembra sia l'acido cumarico.

Disponendo soltanto di pochissima quantità di sostanza ci limitammo ad alcuni saggi. Determinammo l'acidità e si ebbero i seguenti risultati :

Gr. 0,2695 di sostanza sono neutralizzati da gr. 0,0643 di NaOH e calcolando per COOH si ha per cento :

$$COOH = 26,84$$

La teoria per l'acido cumarico $C_9H_8O_3$ vuole :

$$COOH = 26,83$$

Si è preparato anche il sale d'argento che analizzato ha dato i seguenti risultati :

Gr. 0,300 di sostanza, seccati e calcinati contenevano gr. 0,1195 di argento, calcolando per cento :

$$Ag = 39,83$$

La teoria per il sale d' argento dell' acido cumarico vuole per cento,

$$Ag = 39,84$$

Napoli. Istituto Chimioo della R. Università. Luglio 1893.

Intorno alla ipotesi della colorazione degli joni;

nota di GAETANO MAGNANINI.

(*Giunta l' 11 novembre 1893*).

Circa un anno addietro, e precisamente in una Nota col titolo *Sul potere assorbente dei sali colorati in rapporto colla dissociazione elettrolitica* (1); dopo di avere dimostrato l'insufficienza degli argomenti addotti dal sig. Knoblauch (2), con una ricerca sugli spettri di assorbimento delle soluzioni diluite, contro la ipotesi della dissociazione elettrolitica; io ho dato relazione di alcune esperienze e considerazioni le quali mi portavano a ritenere che, ammessa anche la dissociazione degli elettroliti nelle soluzioni acquose, nel caso particolare di elettroliti colorati (quali il solfato di rame, il solfato di nichelio, ed il permanganato di potassio) la colorazione o, più esattamente, il potere assorbente è indipendente dal grado della dissociazione elettrolitica.

La mia argomentazione è stata in sostanza questa: se si comparano, col mezzo di un fotometro, due soluzioni acquose contenenti ciascuna la grammimolecola di solfato di rame per litro (3), e di queste soluzioni una inoltre contenga nello stesso volume di soluzione due grammimolecole di acido solforico, si osserva che il potere assorbente cioè l'intensità della colorazione delle due soluzioni, di quella neutra cioè e di quella acidificata, è la stessa. Se, come vorrebbe l'ipotesi di Ostwald sulla colorazione degli joni, il colore delle soluzioni di solfato di rame dipende dalla presenza degli joni di rame, cioè se

(1) Vedi questa Gazz. chim. 1891.

(2) Wied. Ann. XLIII, 738.

(3) Cioè gr. 159 di sale anidro pel litro.

si ammette che la colorazione delle soluzioni di solfato di rame dipende da quella parte di solfato di rame che si trova elettroliticamente dissociata nelle parti $\overset{+}{Cu}$ ed $\overset{-}{SO_4}$; si dovrebbe osservare per le due soluzioni da me sperimentate una differenza nel potere di assorbimento. La ragione di questo è, che l'aggiunta di acido solforico alle soluzioni di solfato di rame porta con sè una diminuzione nel grado della dissociazione, cioè è diminuita quella quantità di sale dissociato alla quale appunto l' Ostwald attribuisce l'effetto di coloramento.

In una recensione di questa mia Nota, comparsa nel fascicolo di luglio (1892) nello Zeitschrift für phys. Chemie [1], l' Ostwald, nel Referate, oppone la seguente argomentazione:

" Der Verf. meint selbst, dass seine Ergebnisse kein Beweis gegen die Dissoeiationstheorie wären. In der That muss auch die Absorption der nicht dissocierten Molekeln in Betracht gezogen werden; üben diese in dem untersuchten Gebiet gleichfalls eine Absorption aus, was im allgemeinen wahrscheinlich ist, so betrifft die Aenderung, die man beobachtet, nur den Unterschied der Absorption der Molekel und des Ions, und von diesem Unterschiede kommen bei den Versuchen wegen der starken Dissociation der Salze nur etwa 5 bis 10 Prozent in Frage, so dass es wohl begreiflich erscheint, dass der schliessliche Effekt innerhalb der Versuchsfehler bleibt [2] ".

(1) Vol. IX, pag. 759.

(2) Cioè : " Lo stesso autore non ritiene ohe i suoi risultati sieno un argomento contro la teoria della dissociazione. Infatti si deve considerare anohe l'assorbimento delle molecole non dissociate; se queste, nel campo sperimentato, *esercitano parimenti* un assorbimento, ciò ohe in generale è probabile, allora la variazione che si osserva corrisponde soltanto alla differenza fra l'assorbimento delle molecole e quello degli joni. Di questa differenza, fra l'assorbimento delle molecole e quello degli joni, in oausa della forte dissociazione dei sali sperimentati, entra in giuooo solamente il 5-10 %, cosichè è facile comprendere che l'effetto finale entra nel limite degli errori di osservazione ".

Come si vede dunque l'Ostwald ammette che per i sali da me sperimentati la parte non dissociata presenta nel campo dello spettro da me considerato un assorbimento poco differente da quello degli joni, cioè della parte dissociata. Sarebbe stato più naturale ammettere *nessuna* differenza nell' assorbimento; cioè che gli joni ed il sale hanno il medesimo colore.

L'ipotesi della colorazione degli joni è argomento di una lunga Memoria che l'Ostwald ha recentemente pubblicato (1). Comparando, per uno stesso gruppo, tutti i sali formati da un medesimo acido colorato con differenti basi, ovvero da una medesima base colorata con differenti acidi, l'Ostwald è arrivato al risultato interessante: che, *in soluzione diluita gli spettri dei differenti sali aventi però lo stesso jone colorato sono identici.* Così presentano identico spettro di assorbimento le soluzioni di tutti i permanganati, quelle dei sali di fluorescina, di eosina, di jodoeosina, di dinitrofluorescina, di orcinftaleina, di acido rosolico etc., dei cromoossalati della serie bleu, come pure le soluzioni diluite dei differenti sali della stessa base colorata quali la p. rosanilina, il violetto di anilina, la crisanilina, e la crisoidina.

Da ciò l'Ostwald trae argomento per ritenere che nelle soluzioni sperimentate, l'assorbimento luminoso viene esercitato dai joni che vi sono contenuti e non dalle molecole saline disciolte.

In questa nota io dimostro:

1° che per avere eguaglianza negli spettri di assorbimento di differenti sali colorati, non è necessaria la presenza di uno stesso jone colorato, e che perciò il risultato sperimentale dell'Ostwald non conduce necessariamente all'ipotesi degli joni colorati;

2° una variazione nel grado di dissociazione di un sale colorato, non porta una variazione nella colorazione e nell'intensità di assorbimento, anche quando delle due parti del sale, di quella dissociata cioè e di quella non dissociata, una *senza dubbio* è incolora.

Mi sono servito come materiale di esperimento dell'acido violurico e dei suoi sali di potassio, di sodio e di ammonio. L'acido violurico $C_4H_3N_3O_4$, preparato per azione della idrossilamina sopra l'allossane (2), e purificato per successive cristallizzazioni dall'acqua, si presenta sotto forma di cristallini opachi, quasi bianchi, dotati di tinta leggerissimamente giallognola. Le sue soluzioni, fatte con acqua distillata comune, sono sempre dotate di tinta leggermente rosea. Io mi sono convinto che questa colorazione dipende da traccie

(1) " Ueber die Farbe der Jonen ", Zeit. s. Phys. Ch.

(2) Ceresole, B. B. 16, 1133.

di alcali contenute nell' acqua distillata e conservata in cattive bottiglie di vetro. Adoperando infatti, nel preparare le soluzioni, dell'acqua, distillata con aggiunta di acido solforico, e condensata in un serpentino metallico, si ottengono soluzioni incolore di acido violurico, le quali in grossi strati, anche in soluzione molto diluita presentano una tinta giallognola, senza nessun accenno a colorazione rosea.

L' acido violurico è un acido monobasico e si comporta anche da solo, in soluzione acquosa, come un vero acido: arrossa il tornasole e conduce abbastanza bene l'elettricità. Determinandone la conducibilità elettrica io ho ottenuto il seguente risultato:

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	10,3	2,90	0,00270
64	14,5	4,08	0,00271
128	20,4	5,75	0,00274
256	28,6	8,06	0,00276
512	39,2	11,0	0,00266

$\mu\infty = 355$ $\qquad$ $100k = 0,00272$

dove v sono i volumi, in litri, contenenti la grammimolecola di acido violurico [1]: μ_v le conducibilità elettriche molecolari [2]; e $100k$ sono i valori, moltiplicati per 100 della costante di dissociazione, calcolati colla formola

$$k = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)v} = \frac{m^2}{(1-m)v}$$

Come si vede l' acido violurico è un acido abbastanza forte; il suo coefficiente di affinità si può paragonare a quello dell' acido levulinico per il quale l' Ostwald ha trovato $100k = 0,00255$ [3]. In una soluzione contenente la grammimolecola $C_4H_3N_3O_4$ in un

[1] Le soluzioni vennero preparate pesando l'acido violurico seccato a 100-115°.

[2] Espresse in unità di mercurio ($\times 10^7$).

[3] Zeitschrift s. Phys. Ch. III, 193.

volume di 256 litri *la dissociazione negli joni* ha raggiunto il valore

$$X = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{28,6}{355} = 0,08$$

In questa soluzione di acido violurico vi è dunque già l'otto per cento delle molecole, dissociate in joni, si può dunque con ogni sicurezza affermare che lo jone $\overline{C_4H_2N_3O_4}$ è incoloro, ovvero leggerissimamente giallognolo, perchè tale è appunto il colore delle soluzioni di acido violurico.

Partendo dal violurato di bario, io ho preparato, purissimi, i violurati di potassio, di sodio, e di ammonio. Questi tre sali sebbene allo stato solido presentino tinte differenti, danno coll'acqua delle soluzioni le quali hanno il medesimo colore rosso. Ora in queste soluzioni la tinta rossa non può essere attribuita agli joni dei metalli perchè questi sono incolori, e nemmeno si può attribuire il colore allo jone comune $C_4H_2N_3O_4$, perchè questo è parimente incoloro; si deve dunque ammettere che la tinta rossa dei violurati dipende o dai sali come si trovano sciolti nell'acqua, od almeno da quella parte di essi che non si trova dissociata in joni.
Io ho trovato pertanto che allo stesso colore delle soluzioni dei violurati, corrisponde anche nello spettroscopio un medesimo spettro di assorbimento. Lo spettro di questi sali è poco caratteristico; è formato da un assorbimento continuo specialmente dalla parte più rifrangibile dello spettro sino al verde, e l' occhio non scorge fra gli spettri dei violurati di potassio, di sodio e di ammonio, nessuna differenza.
Io ho anche fatto alcune misure fotometriche determinando i coefficienti di estinzione, in due posizioni differenti dello spettro.
Le misure vennero fatte servendomi dello spettrofotometro di Hüfner, e precisamente di quel medesimo strumento che mi ha servito anche in precedenti lavori. Io devo in questa occasione manifestare il mio compiacimento per la gentilezza per la quale il ch.mo prof. R. Nasini dell'Università di Padova volle inviarmi lo spettrofotometro affinchè io potessi compiere questa ricerca; mi piace rinnovargli qui pubblicamente il mio ringraziamento.

Io ho comparato collo spettrofotometro, e precisamente nelle posizioni λ = 5928 — 6058 e λ = 6362 — 6238 dello spettro, soluzioni equivalenti dei violurati. I risultati ottenuti si trovano riuniti nella seguente tabella, nella quale sotto v si trovano indicati, in litri, i volumi di soluzione contenenti le grammimolecole dei sali rispettivamente disciolti. Sotto φ si trovano i valori degli angoli dei quali venne fatto girare il nicol oculare per avere eguale intensità luminosa nelle due parti, la superiore, cioè, e la inferiore del campo considerato. Finalmente sotto α si trovano i coefficienti di estinzione calcolati colla formola $\alpha = -2 \log \cos \varphi$; questi valori α sono, per un medesimo campo dello spettro direttamente proporzionali all'assorbimento, cioè alla quantità di sostanza colorante disciolta.

Temperatura della sostanza di circa 25°	λ = 5928 — 6058			λ = 6362 — 6238		
	v	φ	α	v	φ	α
Violurato di potassio . .	50 (1)	54°,8	0,4785	50	31°,7	0,1404
	100	40 ,0	0,2315			
Violurato di sodio . . .	50 (2)	54 ,5	0,4721	50	31°,2	0,1357
	100	39 ,8	0,2290			
Violurato di ammonio . .	50 (3)	56 ,5	0,5162	50	32°,0	0,1432
	100	41 ,2	0,2471			

Come si vede, i violurati di potassio, di sodio, e di ammonio, presentano dunque non solamente spettri non differenti allo spettroscopio, ma presentano anche spettri nei quali, per soluzioni equivalenti, l'assorbimento luminoso per le posizioni misurate, è il medesimo. Da questo fatto risulta pertanto che l'interessante osservazione fatta dall'Ostwald che cioè i sali aventi un medesimo

(1) Cioè gr. 3,90 di $C_4H_2N_3O_4K$ per litro, pesando il sale seccato a 115-120°.

(2) Cioè gr. 3,58 di $C_4H_3N_2O_4Na$ per litro, pesando il sale id.

(3) Cioè gr. 3,48 di $C_4H_2N_3O_4(NH_4)$ per litro, pesando il sale seccato nel vuoto sopra l'acido solforico.

jone colorato (come i permanganati) in soluzione diluita presentano lo stesso spettro, non è una prova che lo spettro comune a quei sali sia quello dello jone colorato, giacchè si osserva *lo stesso fatto anche per differenti sali colorati di uno stesso acido, e per i quali gli joni sono incolori.*

Inoltre è facile dimostrare che la colorazione dei violurati deve dipendere dai sali disciolti, tali quali, come essi si trovano nelle loro soluzioni, e proporzionatamente alle loro quantità stechiometriche. Infatti se la colorazione dipendesse da quella parte di sale che non è dissociata, in soluzione diluitissima i violurati dovrebbero diventare incolori. Invece si osserva che questi sali mantengono la loro tinta rossa, anche in soluzione molto diluita, purchè vengano esaminati attraverso ad un grosso strato.

Anche per i violurati, e precisamente per quelli di potassio e di sodio io ho voluto esaminare, col fotometro, l'influenza esercitata sopra l'assorbimento luminoso, dall' aggiunta di un sale potassico e sodico incolori. Il risultato ottenuto sperimentando [1] soluzioni contenenti, per litro, i numeri seguenti [2] di grammimolecole delle sostanze indicate:

$$\frac{1}{50} C_4H_2N_3O_4K + KNO_3 \quad e \quad \frac{1}{50} C_4H_2N_3N_4Na + NaNO_3$$

è stato che queste soluzioni presentano lo stesso assorbimento, che è eguale a quello delle soluzioni corrispondenti dei violurati, fatte senza aggiunta dei nitrati alcalini.

Ora la determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni di violurato potassico, alla temperatura di 18°, mi ha dato il seguente risultato:

v	μ_v	v	μ_v
40	73,6	320	79,7
80	76,6	640	81,0
160	78,3	1280	83,0

$$\mu_\infty = 84 \ (^3)$$

(1) Nel campo $\lambda = 5928 - 6058$.

(2) Le soluzioni vennero misurate soprasature prima che cominciasse la cristallizzazione.

(3) $\overset{+}{K} = 61$, $\overset{-}{C_4H_2N_3O_4} = 23$.

Per una soluzione di violurato potassico contenente la grammimolecola in un volume di 50 litri la dissociazione elettrolitica ha già raggiunto circa 89 sopra cento delle molecole disciolte. Inoltre le determinazioni fatte da Krannhals ([1]), parimenti a 18°, per il nitrato potassico hanno condotto a questi risultati:

v	1	2	4	8	32	64	128	1000
μ_v	75,1	83,1	90,0	95,6	104,3	107,1	109,3	114

$$\mu_\infty = 118 \ (^2)$$

cioè, per una soluzione contenente la grammimolecola, la dissociazione arriva al 64 % circa; per una soluzione invece contenente la grammimolecola di nitrato di potassio in un volume di 50 litri, la dissociazione arriva a circa l'89 %, e ciò come per il violurato di potassio alla medesima diluizione. Ammettendo, in approssimazione, che i due sali seguano la medesima legge in riguardo alla dissociazione col variare del volume; anche per una soluzione contenente la grammimolecola di violurato potassico per litro la dissociazione ammonterebbe soltanto al 64 % delle molecole disciolte. Applicando dunque alle soluzioni contenenti entrambi i due sali, il nitrato cioè ed il violurato di potassio il principio fondamentale: *che allorquando si mescolano due soluzioni che non sono isoidriche, e che hanno un jone in comune, esse modificano in guisa il loro stato di dissociazione da diventare isoidriche*, possiamo concludere che nella soluzione sperimentata contenente $\frac{1}{50}$ $C_4H_2N_3O_4K +$ KNO_3 la dissociazione del violurato è di circa il 25 % inferiore a quella del violurato potassico sciolto senza l'aggiunta del nitrato. Ammessa l' ipotesi della colorazione degli joni, tale variazione avrebbe dovuto portare nel fotometro un aumento notevole, di circa il 25 %, nella estinzione: ciò che non ha luogo.

Da questa ricerca risulta dunque in modo assai evidente, che l' ipotesi che: il colore delle soluzioni saline sia essenzialmente

([1]) Ostwald, Lehrbuch. d. all. Ch. II Aufl. II Band., p. 737.

([2]) $\overset{+}{K} = 61$, $\overset{-}{NO_3} = 57$.

determinato dà quello degli joni che vi sono contenuti; che cioè più generalmente *quella parte degli elettroliti la quale si trova dissociata abbia colorazione differente da quella parte che non è dissociato;* è in contraddizione coi fatti. Se i permanganati presentano lo stesso spettro; se i sali di rame, di cobalto, di ferro e di altri metalli; se i cromati presentano il medesimo colore, ciò non dipende tanto dal fatto che queste sostanze contengono lo stesso jone, quanto dal fatto più generale che i sali di un medesimo metallo, aventi il medesimo grado di ossidazione si assomigliano. Se i sali ferrosi ed i sali ferrici hanno colorazione differente, ciò non dipende dal diverso colore degli joni Fe'' ed Fe''', ma invece da una influenza più complessa, per la quale il passaggio da un grado di ossidazione ad un altro, induce sempre un cambiamento nella colorazione. Talvolta si osserva il medesimo cambiamento anche per composti appartenenti ad una medesima forma, come p. es. ha luogo nel solfacianato di ferro, la cui colorazione non è per nessun modo paragonabile a quella degli altri sali ferrici.

Questa indipendenza del potere assorbente non è però, come io feci già notare nella mia prima comunicazione, un argomento contrario alla ipotesi della dissociazione elettrolitica. Solamente, come avviene anche per altre proprietà, la colorazione non risente l'influenza di questa forma speciale di dissociazione, la quale è tanto differente dalla dissociazione ordinaria, e la cui vera essenza è per ora sconosciuta completamente.

Modena. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Reazioni varie della ortotolidina;

di UGO SCHIFF ed A. OSTROGOVICH.

(*Giunta il 21 novmbre 1893*).

Il dicloridrato della benzidina è molto solubile nell'acqua e tale soluzione è abbastanza stabile anche a più alta temperatura. La soluzione molto allungata di questo sale perde, a prolungata ebollizione, una parte dell'acido e si trasforma parzialmente in mono-

cloridrato. Il comportamento di queste soluzioni è stato studiato in modo particolare da P. Petit ([1]). In un modo differente si comportano le soluzioni dei cloridrati della tolidina.

Dobbiamo alla gentilezza della firma A. Gerber & C.° a Basilea una certa quantità di oloridrato di ortotolidina

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad \text{IH} \quad \text{IV} \\ \quad C^6H^3 . CH^3 . NH^2 \\ \text{I} \; | \\ \quad C^6H^3 . CH^3 . NH^2 \end{array}$$

(punto di fus. 129°) commerciale, come esso trova applicazione nell'industria delle materie tintorie. Allo scopo della sua purificazione abbiamo tentato a trasformarlo in monocloridrato, senza però che i metodi ordinari ci avessero dati dei resultati favorevoli. In primo luogo il dicloridrato fu purificato per mezzo di due cristallizzazioni dall' acqua. Neil' ebollizione anche prolungata della sua soluzione acquosa allungata, non dà quantità apprezzabili di monocloridrato. Quest' ultimo non si forma neppure, nell' ebollizione del cloridrato con una quantità insufficiente di carbonato sodico o anche di tolidina libera. Ma una trasformazione quasi completa fu osservata nella decomposizione del cloridrato con una quantità equimolecolare di acetato sodico, reazione questa, che conduce ai cloridrati delle basi monoacetilate colle diamine fenilenica e toluilenica ([2]).

A gr. 35 di dicloridrato di tolidina ricristallizzato, ma ancora colorato in violetto, vengono aggiunti gr. 10 di acetato sodico anidro e gr. 140 di acqua bollente. Già durante la soluzione si separano delle squamette rosastre lucenti, che non aumentano più dopo due ore di ebollizione della soluzione. La reazione è più netta, quando si mescolano le soluzioni calde e concentrate dei due sali, cioè :

gr. 45 di dicloridrato sciolti in gr. 120 di acqua con gr. 13 di acetato sodico anidro sciolti in gr. 60 di acqua. Dopo due ore di ebollizione a ricadere la reazione non procede, neanche se si aggiunge dell'acqua; ma evaporando le acque madri sino in fondo, si vede che il dicloridrato è quasi completamente trasformato. Il prodotto cristallino, separato per filtrazione, viene più volte estratto

([1]) P. Petit, Compt. rend. 107, p. 839 (1888),

([2]) U. Schiff, Gazz. chim. it. XXIII, I, p. 30.

per mezzo di acqua bollente e finalmente si cristallizza due volte dall'acqua bollente il monocloridrato ancora colorato in rosa.

Il monocloridrato di tolidina si presenta in forma di squamette risplendenti incolore, che all'aria si colorano facilmente in rosastro e sono poco solubili nell'acqua fredda. Il composto secco si colora verso 210° e si decompone, senza fusione, sopra 300°. Delle quantità anche piccole della sostanza secca eccitano fortemente allo sternato.

Calcinando col carbonato sodico o titolando col metodo Volhard furono trovati i seguenti valori:

I. gr. 0,2512 consumarono cc. 10 $\frac{NO^3Ag}{10}$ = gr. 0,0355 Cl.

II. gr. 0,1535 „ cc. 6,13 „ = gr. 0,0218 Cl.

	trovato		$C^{14}H^{16}N^2$, HCl
Cloro	14,13	14,18 %	14,28 %

La trasformazione in monocloridrato è un metodo raccomandabile per la purificazione della tolidina e per la preparazione di sali puri di questa base. Il monocloridrato si scioglie facilmente nell'acido cloridrico allungato a colla lenta evaporazione la soluzione abbandona il dicloridrato in forma di massa cristallina bianca.

Gr. 0,1712 consumarono cc. 12, 31 $\frac{AgNO^3}{10}$ = gr. 0,0437 Cl.

	trovato	$C^{14}H^{16}N^2$, 2HCl
Cloro	25,52 %	25,61 %

Il dicloridrato, scaldato nel tubicino in bagno a mercurio, si scompone senza fusione sopra 340°.

Reazioni del monocloridrato.

Questo sale scaldato coll'anidride acetica si decompone con questa in dicloridrato ed in diacetilotolidina. Per quest'ultima il punto di fusione fu trovato 304° e corretto 311° (1). La stessa decomposi-

(1) Punti di fusione osservati anteriormente per la diacetilotolidina: 306°, corr. 315° G. Schultz 1884; 314° A. Gerber 1888; sopra 310° Hobbs 1888.

zione ha luogo a freddo dopo più lungo tempo. Essa corrisponde all'equazione:

$$2\left|\begin{matrix}C^7H^6 . NH^2\\ C^7H^6 . NH^2\end{matrix}\right. HCl + 2O\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^3O\end{matrix}\right. = \left|\begin{matrix}C^7H^6 . NH^2 . HCl\\ C^7H^6 . NH^2 . HCl\end{matrix}\right. + \left|\begin{matrix}C^7H^6 . NH . C^2H^3O\\ C^7H^6 . NH . C^2H^3O\end{matrix}\right. + 2C^2H^4O^2$$

Quantità equimolecolari di monocloridrato e di acetato sodico, scaldate, in soluzione acquosa concentrata, non diedero che tolidina ibera.

Facendo bollire la tolidina coll'acido acetico glaciale o con acido al 90 $^0/_0$, si forma diacetilotolidina; colle quantità adoperate monoacetiltolidina non potè essere trovata neppure nelle ultime acque madri. Coll'àcido acetico al 70 $^0/_0$ si forma poca base diacetilata e si ritrova inalterata la maggior parte della tolidina. Non siamo riusciti ad avere il cloridrato di monoacetilotolidina, modificando anche in vario modo le condizioni.

Monocloridrato di tolidina e cianato potassico danno, già a freddo, sviluppo di acido carbonico e poi tolidina libera, ma nessun derivato ureico di essa.

Monocloridrato ed etere clorocarbonico danno dicloridrato e tolidindiuretano del punto di fusione 190-190^0,5 (osserv. 187^0 Hobbs 1888). La trasformazione corrisponde all'equazione:

$$4\left|\begin{matrix}C^7H^6 . NH^2\\ C^7H^6 . NH^2\end{matrix}\right. HCl + 2Cl.CO^2Et = \left|\begin{matrix}C^7H^6.NH.CO^2Et\\ C^7H^6.NH.CO^2Et\end{matrix}\right. + 3\left|\begin{matrix}C^7H^6.NH^2.HCl\\ C^7H^6.NH^2.HCl\end{matrix}\right. \quad (^1)$$

Nella maggior parte delle sue reazioni la tolidina si comporta differentemente dalla benzidina e come base più debole di quest'ultima. Le reazioni precedentemente esposte si spiegano facilmente coll'ammissione che le soluzioni acquose dell'acetato e del monocloridrato di tolidina siano quasi completamente dissociate. Per il monocloridrato tale ammissione trova una specie di conferma

(1) Quanto al corrispondente portamento della benzidina si confronti: Schiff e Vanni, Gazz. chim. ital.

nel fatto, che la soluzione acquosa bollente perde a poco a poco il suo acido e col raffreddamento non cristallizza che tolidina libera.

Solubilità dei cloridrati.

I cloridrati della tolidina si sciolgono nell'acqua assai meno di quelli della benzidina. La solubilità fu determinata con due metodi e per la temperatura di 12°.

Per il dicloridrato fu trovato :

1° Coll'evaporazione della soluzione :

100 p. di acqua sciolgono p. 5,72

2° Colla titolazione del cloro :

100 p. di acqua sciolgono p. 5,78

Perciò una parte di dicloridrato di tolidina si scioglie a 12° in 17,34 parti di acqua.

Assai meno solubile è il monocloridrato, per il quale fu trovato:

1° Coll'evaporazione della soluzione :

100 p. di acqua sciolgono p. 0,886

2° Colla titolazione del cloro :

100 p. di acqua sciolgono p. 0,892

Una parte di monocloridrato di tolidina si scioglie perciò a 12° in p. 112,4 di acqua.

I cloridrati della benzidina sono a temperatura media quasi cinque volte più solubili nell'acqua. -- Quanto alla purificazione della tolidina per mezzo della preparazione del suo monocloridrato è da notarsi, che esso è ancora meno solubile nelle soluzioni di cloruro sodico, che è appunto la condizione in cui il monocloridrato si forma a seconda del metodo in questa nota esposto.

Firenze. Istituto di studj superiori.

Sulle diacidanilidi;

nota di G. TASSINARI.

(*Giunta il 18 dicembre 1893*).

Nei trattati di Chimica organica si legge che è facile la sostituzione dicono solo degli atomi di idrogeno nel gruppo amido dell'anilina e derivati con radicali di acidi organici monovalenti. Nella letteratura si trovano descritti pochissimi di tali derivati con più d'un radicale alcoolico, ed alcuni sono ottenuti per vie indirette. Già da tempo mi ero proposto di studiare l' andamento degli ordinarii processi di acetilazione sulle anilidi monoacide per vedere se si ottenevano anilidi diacide, o prodotti di condensazione, ed avevo quasi condotto a termine una parte del lavoro quando nell' ultimo fascicolo del Berl. Ber. XXVI, 2853 trovo lo stesso argomento trattato diffusamente dal signor Percy Kay.

Essendo le sue conciusioni ed i suoi risultati coincidenti coi miei, a me non resta che aggiungere, che le diacidanilidi si formano anche con anidride acetica ed acetato sodico a ricadere, o confermare i suoi risultati.

Formanilide.—Scaldando a ricadere per alcune ore un misto di formanilido, anidride acetica, ed acetato sodico nelle dosi usuali per acetilare, e separando poi l' acetato sodico e le parti volatili dal misto, rimane un olio che col tempo cristallizza.

La massa cristallina non è una sostanza unica, ma contiene della acetanilide, di cui le ultime quantità non si possono più separare, Essa è solubilissima in etere, benzina ed altri solventi.

In causa di questa impurità i risultati analitici sono lontani da quelli di una formo-acetanilide.

Il fatto di trovare dell' acetanilide nella massa cristallina, che o credo composta per massima parte di formanilide, mi ha fatto pensare ad una parziale decomposizione del prodotto principale. E difatti distillando con acqua una parte di questa massa, resta indietro acetanilide, e passa dell'acido formico che ho identificato coll'analisi del suo sale di piombo.

Non essendo riescito ad ottenere della formanilide sodica anidra che non presentasse tracce di decomposizione, non ho potuto ot-

tenere della formo-acetanilide pura, trattando il suo sodioderivato con cloruro di acetile.

Diacetanilide. — Trattando dell'acetanilide con anidride acetica, come è detto sopra per la formanilide, ed evitando con cura l'umidità, si ottiene facilmente della diacetanilide, colle stesse proprietà che il signor P. Kay ha trovato nella diacetanilide ottenuta con cloruro di acetile ed acetanilide, e per azione di anidride acetica sull'olio di senape fenilico.

Nel dosamento degli acetili in questo prodotto mi accorsi che è facile dosarne uno per volta. Scaldando diacetanilide con soda decinormale a circa 40^0 finchè tutto si scioglie, e poi titolando il liquido si ottengono numeri esatti per un acetile. Il secondo acetile si elimina solo con una azione molto più energica.

La diacetanilide è decomposta istantaneamente dall' ammoniaca acquosa in acetato ammonico ed acetanilide, mentre l' ammoniaca secca in soluzione eterea produce acetamide ed acetanilide.

L' acido cloridrico secco fatto gorgogliare in soluzione eterea o benzolica di diacetanilide produce un precipitato di cloridrato di acetanilide e rimane sciolto del cloruro di acetile.

La diacetanilide è decomposta fra 150 e 160^0 dall' acido con produzione di acetanilide.

La pubblicazione del signor Kay mi ha sorpreso mentre ero ancora intento a ricercare l' anidride acetica tra i prodotti della reazione.

Se essa si forma realmente allora si spiegherebbe bene perchè col metodo del Prof. Hofmann (Berl. Ber. III, 771) non si ottiene diacetanilide ma solo acetanilide. L' acido acetico reagirebbe, decomponendola, sulla diacetanilide, man mano che essa va formandosi.

Posso aggiungere che si ottiene la diacetanilide anche versando del cloruro di acetile sopra un eccesso di sodioacetanilide stemperata in benzina anidra. Filtrando il liquido e poi distillando la benzina, avendo cura di evitare l'umidità, il residuo cristallizza, e produce diacetanilide con buona rendita.

Parabromodiacetanilide.—Ho ottenuto questo corpo non descritto nella memoria del signor Kay in cristallini che fondono a 69-70^0.

Con soda decinormale, con ammoniaca acquosa e secca essi si comportano come la diacetanilide.

Mantova. Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico. Dicembre 1893.

Sull'acido guaiacolglicolico;
nota preliminare di A. CUTOLO.

(Giunta l' 11 ottobre 1893).

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OCH_2COOH\end{cases}$$

Quantità equimolecolari di guaiacolo e di acido monocloracetico furono riscaldate per mezz' ora a b. m. Aggiuntovi un eccesso di soluzione di soda caustica al 20 % si ottenne un liquido che, anche dopo raffreddamento, rimase di consistenza sciropposa.

Fu diluito con acqua e acidulato con acido cloridrico. Precipitò una sostanzo molle, che fu raccolta su filtro, lavata, compressa fra carta e cristallizzata dall'acqua bollente parecchie volte.

L'acido guaiacolglicolico così ottenuto si presenta in bellissimi aghi bianchi che fondono a 120°. È abbastanza solubile nell'acqua. specialmente a caldo, è solubilissimo nell'alcool.

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

Gr. 0,256 di sostanza, bruciati con ossido di rame, dettero gr. 0,559 di CO_2 e gr. 0,131 di H_2O.

Calcolando per cento si ottenne :

$$C = 59,55$$
$$H = 5,68$$

La teoria per l' acido guaiacolglicolico della formula $C_9H_{10}O_4$ richiede per cento :

$$C = 59,34$$
$$H = 4,97$$

Guaiacolglicolato di bario $(C_9H_9O_4)_2Ba \cdot 3H_2O$.

Si ottenne trattando a caldo l' acido guaiacolglicolico con soluzione di idrato baritico e decomponendo l' eccesso di questo con anidride carbonica.

È molto solubile nell'acqua e, cristallizzato da questo solvente, si presenta in aghetti prismatici aggruppati a mammelloni.

Analizzato ha dato i seguenti risultati :

Gr. 0,4152 di sostanza, scaldati per due ore a 125-130° hanno perduto di peso gr. 0,0384, il residuo trasformato in solfato di bario pesava gr. 0,1758.

Calcolando per cento si ha :

Acqua	= 9,24
Bario nel sale idrato	= 24,87
„ „ „ anidro	= 27,41

La teoria per il sale cristallizzato con 3 molecole d'acqua richiede per cento :

Acqua	= 9,79
Bario nel sale idrato	= 24,77
„ „ „ anidro	= 27,45

Guaiacolglicolato d'argento $C_9H_9O_4Ag$.

Questo sale è molto solubile nell'acqua e non essendosi riuscito a prepararlo per doppio scambio tra il sale d'ammonio ed il nitrato d'argento, si è pensato di prepararlo facendo bollire l'acido guaiacolglicolico con ossido d'argento umido e filtrando a caldo.

Cristallizza dall'acqua in bellissimi aghi aggruppati a mammelloni raggiati, senza acqua di cristallizzazione, che alla luce si colorano in roseo.

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

Gr. 0,2025 di sostanza, seccata all'aria, calcinati lasciarono come residuo gr. 0,076 di argento.

Calcolando per cento si ha :

Ag = 37,53

La teoria richiede per cento :

Ag = 37,37

Questi risultati, quantunque la combustione dell'acido abbia dato un eccesso di idrogeno, perchè non ho potuto per ora meglio purificarlo, non lasciano dubbio che la sostanza ottenuta sia l'acido guaiacolglicolico : ma di esso e dei suoi derivati mi occuperò tra breve con maggiori dettagli dopo che ne avrò preparato una quantità più grande.

Napoli. Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1893.

Sopra alchilammidotiazoli e loro isomeri;

di G. MARCHESINI (1).

(*Giunta il 27 novembre 1893*).

In una mia ultima memoria (2) ho dimostrato, come facendo agire col bromoacetofenone la dibenziltiourea asimmetrica si ottenga un prodotto fus. a 106⁰, isomero a quello che si ha impiegando invece la tiourea dibenzilica simmetrica, fus. a 66-67⁰.

Mi sono proposto di studiare il comportamento delle tiouree suddette anco col cloracetone per vedere se avevo analoghi risultati, e così, dopo di avere pure studiato il comportamento degli joduri alcoolici cogli ammidotiazoli di Traumann (3), poter decidere se l' isomeria tra veri monoalchilamidotiazoli ed imidoalchiltiazoline debba essere espressa dai rapporti delle formule:

```
HC———S                HC———S
||   |                ||   |
HC   C—NHR     e      HC   C=NH
  \ //                  \ /
   N                    NR
```

oppure da quelli

```
HC———S                HC———S
||   |                ||   |
HC   C=NR      e      HC   C=NH
  \ /                   \ /
   NH                   NR
```

Azione di dibenziltiourea asimmetrica col cloracetone.

Feci reagire in presenza d' alcool a b. m. in apparecchio a ricadere per circa un'ora quantità equimolecolari di dibenziltiourea asimmetrica e cloracetone. Ottenni un liquido brunastro, che per raffreddamento non lasciava a depositare alcuna sostanza. Lo scolorai perciò prima replicate volte con carbone animale ed, evapo-

(1) Dagli Atti del R. Istituto Veneto di Sc. let. ed arti 1893.

(2) Atti del R. Istit. Ven., t. IV, ser. VII, p. 677.

(3) Liebig's Annalen, t. 249, p. 31.

rata poi la maggior parte dell' alcool, ne precipitai la soluzione alcoolica coo acqua: ebbi dopo riposo una sostanza che purificata per ricristallizzazioni dall' alcool acquoso, si presenta in aghi leggermente giallognoli fus. a 50^0, solubili in alcool ed etere. La soluzione di detta sostanza non precipita con soluzione alcoolica di $AgNO_3$: nell' alcool acquoso primitivo si ha invece la reazione di cloro. Evidentemente anco qui, come pel corrispondente derivato fenilico, la base non si salifica; anco trattandola direttamente con acido cloridrico si deposita inalterata dalla soluzione alcoolica.

I risultati analitici concordano con quelli richiesti dalla formola del derivato tiazolico metildibenzilammidico, a cui si darebbe la costituzione:

$$
\begin{array}{c}
HC\text{——}S \\
CH_3 . C \quad C\text{—}N(C_7H_7)_2 \\
N
\end{array}
$$

Infatti:

I. gr. 0,208 di sostanza diedero gr. 0,562 di CO_2 e gr. 0,123 di H_2O.

II. gr. 0,1553 di sostanza diedero cc. 13,0 di N a 19^0, essendo la pressione ridotta a 0^0 = 764,3 mm.

E per 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola
	I.	II.	$C_{18}H_{18}N_2S$
C	73,68	—	73,44
H	6,57	—	6,12
N	—	9,88	9,52

Azione di dibenziltiourea simmetrica col cloracetone.

Quantità equimolecolari di dibenziltionrea simmetrica, f. a 144^0, e cloracetone furono riscaldate nelle condizioni date per la tioorea asimmetrica. Lasciando poi raffreddare ed evaporare l' eccesso di alcool a temperatura ordinaria, si ottiene una sostanza, che, separata per decantazione dall' alcool madre, ricristallizzata ripetutamente dall'alcool, si presenta in scagliette bianche, fus. a 194^0,

solubile in alcool, poco in etere. La soluzione alcoolica ha reazione acida o, anco dopo aggiunta di HNO_3, precipita con soluzione alcoolica di $AgNO_3$; trattata con soluzione alcoolica di KOH fino a rezione alcalina, lascia depositare per aggiunta di acqua una sostanza gialla, oleosa, di reazione alcalina, che, estratta con etere e salificata con acido cloridrico dà nuovamente il prodotto fus. a 194°.

Se la salificazione della base si fa con acido bromidrico si ottiene il bromidrato corrispondente, che si presenta in laminette bianche, fus. a 198°, molto solubili in alcole, pochissimo nell'etere.

I risultati dell' analisi dei due sali ora menzionati dimostrano trattarsi della isomera alla precedente e che sarebbe l'α-metil-N-benzil-μ-benzilimidotiazolina della formola:

$$\begin{array}{ccc} & HC\text{———}S & \\ & \Vert \qquad\quad \vert & \\ CH_3 . C & \qquad & C{=}N . C_7H_7 \\ & N . C_7H_7 & \end{array}$$

Infatti pel cloridrato:

Gr. 0,3795 di sostanza fus. a 194° diedero gr. 0,1615 di AgCl.

E per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{18}N_2S . HCl$
Cl	10,52	10,74

E pel bromidrato:

I. gr. 0,294 di sostanza fus. a 198° diedero gr. 0,1445 di AgBr.

II. gr. 0,370 di sostanza fus. a 198° diedero cc. 24,5 di N a 20°, essendo la pressione ridotta a 0° = 762,4.

E per 100 parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{18}H_{18}N_2S . HBr$
Br	20,91	—	21,33
N	—	7,77	7,46

L'analogia delle proprietà di queste basi avute col cloracetone con quelle avute col bromacetofenone ([1]) appare evidente.

([1]) Atti R. Istit. Ven., t. IV, ser. VII, 677.

Infatti, in ambedue i casi, impiegando la tiourea dibenzilica, asimmetrica si hanno sostanze di reazione alcalina appena sensibile, e che, almeno nelle condizioni in cui ho operato, non si sono potute salificare: al contrario, colla dibenziltiourea simmetrica si ottengono direttamente i sali ed è necessario alcalinizzare con KOH per avere le basi, che sono dotate di proprietà fortemente alcaline e capaci di salificarsi nuovamente. Anco colle tiouree dimetilica e difenilica simmetriche [1] si osserva che che le basi sono dotate di forte reazione alcalina.

Secondo le esperienze di Traumann, per azione di una molecola di joduro alchilico sugli alchil-ammidotiazoli si ottengono delle sostanze che hanno la costituzione:

```
     HC——S
     ‖    |
R . C    C=N
     \  /
     N . R′
```

e che sono isomere con quelle avute per condensazione di tiouree monoalchiliche ed alogenochetoni

```
     HC——S
     ‖    |
R . C    C—NHR′
     \  //
      N
```

Ora se si ammette che dalle tiouree asimmetriche si abbiano gli ammidotiazoli dialchilati

```
  HC    S
  ‖     |
 RC     C—NR₂
   \
    N
```

e dalle simmetriche le N-alchil-μs-alchilimidotiazoline

```
  HC——S
  ‖    |
 RC    C=NR
   \  /
  NN . R
```

[1] Liebig's Annalen, t. 249, 31.

per azione di due molecole di joduro alcoolico sugli alchilamidotiazoli si dovrebbe ottenere un prodotto identico a quello che con gli alogenochetoni danno le dialchiltiouree simmetriche.

Io ho studiato come va la reazione tra l' joduro di benzile e l'α-fenil-μs-ammidotiazolo, per vedere se ottenevo la sostanza avuta per condensazione della dibenziltiourea simmetrica col bromoacetofenone.

Azione di C_7H_7J sopra l' α-fenil-μs-ammidotiazolo.

Riscaldai direttamente in un palloncino a bagno d' olio per 6-7 ore alla temperatura di 150°, quantità corrispondenti a due molecole di joduro di benzile preparato col processo di Liehen [1], fus. a 24° e ad una di α-fenil-μs-ammidotiazolo fus. a 147°. Quando la reazione è finita, non si sente più l' odore irritante del joduro di benzile : la reazione poi non si effettua nè riscaldando le due sostanze a b. m. in presenza di alcool, nè in tubi chiusi a 120°. Si ottiene una sostanza nerastra, vischiosa, solubile in alcool e la cui soluzione presenta le reazioni dei jodidrati. Trattata con carbone animale non si scolora; non cristàllizza nè dall'alcool, nè da alcool acquoso, benzina o cloroformio. Ne separai perciò la base sia alcalinizzando con KOH alcoolica e poi precipitandone la soluzione alcoolica con acqua, sia trattando direttamente con soluzione acquosa di KOH e poi estraendo con etere. In ambo i casi ho ottenuto una sostanza giallognola, che scolorata con carbone, si presenta in cristalli bianchi, solubili in alcool, etere e fus. a 138°. Come prodotto secondario, in piccola quantità, ho avuto un' altra sostanza fus. a temp. più bassa (128°).

All'analisi la sostanza fus. a 138° diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,2355 di sostanza diedero gr. 0,666 di CO_2 e gr. 0,117 di H_2O.

II. gr. 0,2050 di sostanza diedero cc. 14 di N a 31° essendo la pressione ridotta a 0° = 756,2.

Cioè in 100 parti :

	trovato	
	I.	II.
C	77,12	—
H	5,51	—
N	—	7,71

(1) Jahresb. d. Chem., 1869, p. 425.

Questa composizione centesimale corrisponde con quella richiesta dall' α-fenil-N-benzil-μs-benzilimidotiazolina, che richiede per 100 parti:

C	77,52
H	5,64
N	7,86

ma per le proprietà fisiche i prodotti avuti coi due procedimenti sono diversi. Traumann per condensazione di dimetiltiourea simmetrica e cloracetone ottenne una base fus. a 96°, che egli dice identica a quella ottenuta da Hantzsch e Werber per azione di due molecole di CH_3J sull'α-metil-μs-ammidotiazolo [1], e che fonderebbe allo stesso grado Io però, per la diversità dei jodidrati, a cui queste basi danno origine, credo che quella avuta dalla tiourea dialchilica, abbia una costituzione diversa da quella che si ha dagli joduri alchilici ed ammidotiazoli. Ciò tende a dimostrare che o la reazione tra gli joduri alchilici e gli ammidotiazoli non va nel modo più semplice, o che la condensazione tra dialchiltiouree simmetriche ed alogenochetoni non dà luogo, come si crede, alla formazione di basi a nucleo tiazolico.

Padova. Laboratorio di chimica farmac. e tossic. della R. Univ., luglio 1893.

Sulla condensazione della ftalide col fenolo;

di G. ERRERA e G. GASPARINI.

(*Giunta il 24 dicembre 1893*).

Nel capitolo VI della memoria di Baeyer [2] sulle combinazioni dell' acido ftalico coi fenoli. Burkhardt descrive sotto il nome di diimidofenolftaleina un composto da lui ottenuto facendo agire la ammonica sulla fenolftaleina. Questo prodotto differirebbe dalla fenolftaleina per contenere al posto di due atomi di ossigeno due

[1] Berichte d. deut. chem. Gesellsch., t. XX, p. 3124.
[2] Liebig's Annalen CCII, 111.

gruppi imidici, ed il complesso della sua proprietà induce Burkhardt a ritenere che l'ossigeno sostituito non sia l'ossidrilico, ma quello appartenente al residuo ftalico.

Collo scopo di arrivare per altra via ad un corpo analogo a quello descritto da Burkhardt, e di constatare nel tempo stesso se la ftalimide sia, come l'anidride ftalica, capace di condensarsi col fenolo, abbiamo fatto agire sopra un miscuglio delle due sostanze il cloruro stannico ed ottenuto difatti il desiderato prodotto.

Monoimidofenolftaleina

```
              C6H4OH
             /
            C —C6H4OH
          /   \
    C6H4       NH
          \   /
           CO
```

Si riscalda per 5 ore da 115-120^0 un miscuglio di ftalimida (3 parti), fenolo (4 parti) e cloruro stannico (5 parti) nelle identiche condizioni cioè in cui Baeyer prepara la fenolftaleina. La massa fusa di color rosso-bruno che così risulta, si fa bollire con acqua finchè sia quasi scomparso l'odore del fenolo. Gettata l'acqua, rimane una massa oscura, resinosa, friabile che si discioglie a caldo in carbonato sodico comunicando al liquido il coloramento violetto caratteristico delle ftaleine. Si filtra, il residuo si riscalda di nuovo con soluzione di carbonato ed il trattamento si ripete fintantochè qualche cosa si discioglie. I liquidi violetti si acidificano con acido cloridrico; precipitano dei fiocchi d'una sostanza gialla amorfa che si raccoglie, si lascia disseccare e si cristallizza sciogliendola in poco alcool concentrato e precipitando la soluzione calda con benzina.

Qualora si fosse adoperato troppo alcool, la benzina potrebbe non produrre più alcun precipitato; in tal caso si distilla, buona parte dell'alcool passa nelle prime porzioni, e ad un certo punto nel liquido del pallone durante la ebollizione si incomincia a depositare una sostanza cristallina pesante. Si lascia in riposo per qualche tempo e si filtra; dalle acque madri si può talora ottenere un'altra porzione del prodotto cristallizzato, aggiungendo nuova benzina e, continuando la distillazione. Più spesso però, dopo la

prima precipitazione si incomincia a deporre una sostanza bruna, amorfa, e se si porta allora tutto a secco rimane in quantità considerevole una massa scura molle, la quale però abbandonata a se stessa solidifica poco a poco, assumendo forma cristallina. Essa è costituita in parte da fenolftaleina, in parte dal prodotto cercato; non siamo però riesciti a separarli.

La porzione cristallizzata primitiva si purifica ripetendo più volte lo stesso trattamento descritto sopra, ridisciogliendola cioè in alcool, e riprecipitandola con benzina; non è però facile liberarla completamente dalla sostanza colorante bruna che la inquina; ci si arriva eliminando ogni volta i cristalli che si formano per primi, i quali trascinano la maggior parte della sostanza colorante, e sono quindi molto più oscuri di quelli che si depositano dopo.

Così ottenuta, la imidofenolftaleina si presenta in cristalli aghiformi incolori, duri, splendenti, raggruppati a stella, che contengono della benzina e lasciati all'aria sfioriscono poco a poco, perdendo trasparenza e splendore.

Disseccati a 110° sino a peso costante diedero all' analisi i seguenti numeri:

I. da gr. 0,2055 di sostanza risultarono gr. 0,0940 di acqua e gr. 0,5700 di anidride carbonica.

II. da gr. 0,3094 di sostanza si svilupparono cmc. 11,6 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione ridotta a zero di 759^{mm},6.

III. da gr. 0,4250 di sostanza si svilupparono cmc. 16 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione ridotta a zero di 745^{mm},6.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{20}H_{15}NO_3$
	I. e II.	III.	
C	75,65	—	75,71
H	4,08	—	4,73
N	4,33	4,26 [1]	4,42

[1] Tanto per questo, quanto pei composti che descriveremo in seguito, le determinazioni di azoto tendono sempre a dare una quantità di gas un po' minore di quella richiesta dalla teoria. Ciò dipende dalla difficoltà colla quale queste sostanze bruciano, anzi se non si ha cura che il miscuglio coll' ossido di rame sia molto intimo, si trovano risultati molto inferiori al vero.

Difficilmente si può determinare con esattezza la quantità di benzina di cristallizzazione contenuta nel composto primitivo, poichè esso incomincia a perderla prima di essere completamente asciutto. Ad ogni modo la seguente analisi indica che probabilmente si tratta di una molecola.

Gr. 5,1945 di sostanza apparentemente asciutta, riscaldati per alcune ore a 110° sino a peso costante perdettero di peso gr. 1,0845.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{15}NO_3 + C_6H_6$
C_6H_6	20,88	19,75

La imidofenolftaleina si è adunque formata in virtù della reazione

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH + 2C_6H_5OH = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C=(C_6H_4OH)_2\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$$

e ammessa per la ftalimide la formola simmetrica, è naturale attribuire ad essa la struttura sopra indicata. Il rendimento della preparazione è scarso, poichè accanto ad essa si forma una quantità considerevole di fenolftaleina, dovuta certamente al trasformarsi durante la fusione di parte della ftalimide in anidride ftalica.

L'imidofenolftaleina si comporta come un acido e quando è perfettamente pura si discioglie nelle basi senza colorarsi; per semplice cristallizzazione è molto difficile liberarla completamente dalla fenoftaleina che la accompagna, e fa sì che gli alcali la colorino in violetto. Si riesce invece ad ottenerla tale che le sue soluzioni nelle basi siano incolore, approfittando della circostanza che essa è incapace di combinarsi colla idrossilamina, mentre la fenolftaleine dà l'ossima descritta da Friedländer [1]. Si aggiunge quindi al liquido violetto tanto cloridrato di idrossilamina, finchè riscaldando a bagno maria il colore passi al giallo. Si precipita con acido solforico la imidoftaleina inalterata, mentre l'ossima rimane disciolta nell'eccesso di acido; la si cristallizzza quindi col solito metodo dal miscuglio di alcool e benzina.

[1] Ber. d. deut. chem. Gesell. XXVI, 172, 2258.

Il fatto del non combinarsi della imidofenolftaleina colla idrossilamina, milita a favore della ipotesi di Bernthsen e Friedländer (loco citato), secondo la quale nei sali la fenolftaleina assumerebbe una struttura chinonica, che non possiede quando è libera; e il comparire del colore violetto dipenderebbe dal comparire appunto del gruppo chinonico

$$C_6H_4\begin{cases} C\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \\ \diagdown O \end{cases} \\ CO \diagup \end{cases} \qquad\qquad C_6H_4\begin{cases} C\begin{cases} C_6H_4OK \\ C_6H_4{=}O \end{cases} \\ COOK \end{cases}$$

fenolftaleina libera — sale di fenolftaleina

Affinchè si verificasse una trasposizione molecolare analoga per la imidofenolftaleina, sarebbe necessario la formazione del gruppo $CONH_2$ delle amidi, il chè presenta probabilmente maggior difficoltà del formarsi del carbossile. Nella imidofenoltaleina, anche in soluzione alcalina, non esisterebbe il gruppo chinonico, quindi la mancanza assoluta di colore, e la incapacità di dare un'ossima.

L'imidofenolftaleina fonde a 262° in un liquido rosso che si decompone con svolgimento di bollicine gazose, si scioglie pochissimo nell'acqua bollente e il liquido raffreddandosi diventa lattiginoso, è insolubile pure negli acidi minerali diluiti, mentre si discioglie con molta facilità negli idrati e carbonati alcalini e nell' ammoniaca. La sua soluzione nell'acido solforico concentrato e fredda è quasi incolore, diventa gialla per riscaldamento. È assai solubile nell' alcool e nell' acido acetico, quasi niente invece nella benzina e negli eteri di petrolio.

Poichè la monoimidofenolftaleina ha la formula

$$C_6H_4\begin{cases} C{=}(C_6H_4OH)_2 \\ \quad\diagdown NH \\ CO \diagup \end{cases},$$

se la diimidofenolftaleina di Burkhardt ha veramente la composizione

$$C_6H_4\begin{cases} C{=}(C_6H_4OH)_2 \\ \quad\diagdown NH \\ C{=}NH \end{cases},$$

era naturale il supporre che riscaldando quella con ammoniaca, si sarebbe dovuto cadere in questa, che fu preparata infatti trattando

la fenolftaleina ad elevata temperatura con ammoniaca. L'esperienza non verificò però le previsioni. Riscaldando la imidofenolftaleina per tre ore da 160-170° in tubo chiuso con dieci volte il suo peso di ammoniaca acquosa concentrata, precisamente cioè come fa Burkhardt per la fenolftaleina, non avviene reazione alcuna, o almeno una parte del prodotto si decompone, poichè il liquido si colora in bruno e si nota odore di fenolo, ma, scacciata l'ammoniaca e cristallizzato il residuo nel solito modo dall'alcool e dalla benzina, non si ottiene altro che il composto primitivo inalterato, come risulta dalla seguente determinazione di azoto.

Da gr. 0,3225 di sostanza si svilupparono cmc. 12,5 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 735mm,4.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{15}NO_3$
N	4,28	4,32

Di fronte a questo risultato imprevisto, tentammo di ripetere la preparazione del diimidocomposto partendo dalla fenolftaleina, come fa Burkhardt, però tanto adoperando ammoniaca acquosa concentrata e pura del commercio, quanto ammoniaca satura a temperatura ordinaria, non ci fu dato ottenere che una monoimidofenolftaleina che cristallizza pure con benzina, che fonde a 262° e che è in una parola identica a quella da noi ottenuta mediante la ftalimide.

L'analisi diede infatti i valori seguenti:

Da gr. 0,2808 di sostanza si raccolsero cmc. 11 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 735mm,4.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{15}NO_3$
N	4,33	4,42

Di un diimidocomposto invece neppur la traccia. E questo risultato è tantopiù curioso, inquantochè Burkhardt descrive con tutta esattezza le condizioni nelle quali operò, e noi ci siamo ad esse fedelmente attenuti. D'altra parte ciò sta in armonia col non aver noi potuto trasformare la monoimidofenolftaleina in diimido per riscaldamento con ammoniaca.

Biacetilimidofenolftaleina

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4O . CO . CH_3 \\ -C_6H_4O . CO . CH_3 \\ \diagdown NH \end{array} \\ \diagdown CO \diagup \end{array}$$

Si ottiene questo composto facendo bollire per un' ora l' imidoftaleina con anidride acetica in eccesso, aggiungendo quindi alcool, svaporando sino a secco a bagno maria e cristallizzando il residuo dall'alcool. Si deposita una polvere cristallina, incolore, fondente a 254-256°, poco solubile nell'alcool caldo, pochissimo nel freddo; nelle acque madri aloooliche rimane disciolta una sostanza gommosa della quale non ci siamo occupati. La parte cristallina diede all'analisi i numeri seguenti che conducono ad un derivato biacetilico; gli acetili avrebbero quindi sostituito seltanto l' idrogeno ossidrilico.

I. da gr. 0,3109 di sostanza si svilupparono cmc. 8,5 di azoto alla temperatura di 26° ed alla pressione ridotta a zero di 758^{mm},1.

II. da gr. 0,3765 di sostanza risultarono gr. 0,1702 di acqua e gr. 0,9835 di anidride carbonica.

III. da gr. 0,3446 di sostanza risultarono gr. 0,1544 di acqua e gr. 0,9054 di anidride carbonica.

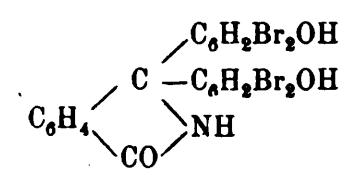
IV. da gr. 0,2190 di sostanza risultarono gr. 0,1000 di acqua e gr. 0,5753 di anidride carbonica.

	trovato			calcolato per $C_{20}H_{13}NO_3(C_2H_3O)_2$
	I. e II.	III.	IV.	
C	71,24	71,68	71,42	71,82
H	5,12	5,94	5,07	4,74
N	3,07	—	—	4,49

Il Prof. La Valle che ebbe la cortesia di esaminare la sostanza al microscopio ci comunica quanto segue:

" Gruppi di cristallini bianchi a forma prismatica, a sezione esagonale, o romba, allungati in una direzione, mal terminati alle estremità, i quali sulle loro faccio presentano una direzione di estinzione sempre parallela agli spigoli del prisma. In alcuni pre-

sentanti la sezione romba, ho potuto notare che sono terminati da due faccette triangolari le quali spetterebbero ad un altro prisma normale al primo, laonde ritengo tale sostanza probabilmente trimetrica. Altre volte ho rinvenuto cristalli terminati da una piramide a quattro faccio, risultanti forse dalla combinazione (110), (101), (011) „.

Tetrabromoimidofenolftaleina

Abbiamo ottenuto questo composto per due vie diverse, come la imidofenolftaleina, sia riscaldando con ammoniaca la tetrabromofenolftaleina, sia bromurando la imidofenolftaleina. Col primo di questi metodi Burkhardt dice d'avere ottenuto la tetrabromodiimidofenolftaleina, anche questa volta però noi non siamo riusciti ad avere che il derivato monoimidico.

Operando precisamente nelle condizicni descritte da Burkhardt, riscaldando cioè per tre ore da 160-180^0 la tetrabromofenolftaleina con dieci volte il suo peso di ammoniaca acquosa concentrata, abbiamo trovato dopo raffreddamento nel liquido, non già dei cristalli bene sviluppati, ma una polvere cristallina.

Abbiamo quindi acidificato con acido cloridrico e cristallizzato il precipitato dall' alcool. Esso si discioglie con molta difficoltà, e pare altrettanto poco solubile a caldo che a freddo, infatti facendolo ricadere per un pezzo con una quantità d'alcool insufficiente a discioglierlo tutto, e filtrando quindi la soluzione calda, questa per raffreddamento non lascia depositare nulla. Se invece la si concentra, quando è ridotta a piccolo volume e durante la ebollizione stessa, il composto si separa sotto forma di precipitato sabbioso, cristallino, pesante. Lo si purifica per ripetute cristallizzazioni dall' alcool, e benchè in seguito ad esse il color giallo primitivo sia andato rapidamente scemando d' intensità, pure in causa della quantità a nostra disposizione non siamo riusciti ad ottenerlo, como dovrebbe essere, perfettamente incoloro.

All'analisi diede i risaltati seguenti :

I. gr. 0,4425 di sostanza fornirono cmc. 7,5 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 741mm,5.

II. gr. 0,5134 di sostanza fornirono cmc. 8,5 di azoto alla temperatura di 17°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 742mm,9.

III. gr. 0,1748 di sostanza fornirono gr. 0,2034 di bromuro d'argento.

E su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{20}H_{11}Br_4NO_3$
	I.	II. e III.	
N	1,90	1,89	2,21
Br	—	49,52	50,55

I cristallini sono spesso bene sviluppati, ma piccolissimi. Il Prof. La Valle che li esaminò al microscopio ci comunica quanto segue: " Essi sembrano appartenere al sistema trimetrico e presenterebbero le forme (110), (101), (011), difatti sopra una faccia spettante al prisma (110) si ha direzione di estinzione perfettamente parallela allo spigolo [110] : 1̄10] secondo il quale i cristallini sono per lo più allungati. Inoltre ho potuto misurare gli angoli piani tra le normali agli spigoli :

[110 : 1̄10] : [110 : 101] = 70° circa
[110 : 101] : [110 : 011] = 46° "
[110 : 011] : [110 : 1̄10] = 63°,30′ "

Altre volte, mancando lo spigolo [110 : 011] : [110 : 1̄10], ovvero l'altro [110 : 101] : [110 : 011], la sezione della faccia 110 invece che in forma di esagono, mostrasi in quella di rombo ".

Per preparare il bromoderivato partendo dalla imidofenolftaleina, abbiamo disciolto 10 grammi di questa in 20 d'alcool e lasciato gocciolare nel liquido bollente una soluzione di 10 grammi di bromo in 10 d'acido acetico. Sul finire dell'operazione, prima ancora di aver aggiunto tutto il bromo, si incomincia a depositare la tetrabromoimidofenolftaleina sotto forma di polvere cristallina, affatto incolora (rendimento circa 8 gr.). La si separa, dopo raffreddamento, dalle acque madri fortemente colorate in rosso, la si lava con alcool e quindi la si cristallizza dall'alcool nel modo dianzi

indicato; si ottengono così dei minutissimi cristalli, duri, incolori che sono identici a quelli preparati coll'altro metodo. Infatti dall'esame microscopico eseguito dai Prof. La Valle risulta che " sulla faccia (110), quasi sempre a forma di rombo, l'angolo tra [110 : 1$\bar{1}$0]: [110 : 011] è di circa 118^0, mentre secondo l'osservazione precedente avrebbe dovuto essere 116^0, differenza ammissibile trattandosi di misure approssimate; l'estinzione è parallela allo spigolo [110 : 1$\bar{1}$0], si vedono le faccie (011) e (011), mancavano le (101) e ($\bar{1}$01) ".

Una determinazione di bromo diede il risultato seguente:

Da gr. 0,1390 di sostanza si ebbero gr. 0,1657 di bromuro di argento; e su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{11}Br_4NO_3$
Br	50,72	50,55

La tetrabromoimidofenolftaleina fonde verso i 310^0 decomponendosi, è poco solubile nell'alcool, nell'acido acetico, nell'etere, più solubile nell'acetone dal quale si deposita per raffreddamento in mammelloni. Non si scioglie nell'acqua e negli acidi diluiti, si discioglie invece senza colorarsi nelle basi, e dalla soluzione gli acidi riqrecipitano la sostanza primitiva. La soluzione nell'acido solforico concentrato è incoloro a freddo, ma ingiallisce per il riscaldamento.

Se nell'alcool chs tiene in sospensione questa sostanza si fa passare una corrente d'acido nitroso, si vede il liquido ed il precipitato colorarsi in giallo intenso. Facendo bollire, filtrando, e concentrando quindi la soluzione abbiamo ottenuta una sostanza gialla cristallina, solubile nelle basi con colore rosso intenso, la quale diede all'analisi una quantità di azoto un po' minore (6,99 invece di 7,43) ed una quantità di bromo alquanto maggiore (32,3 invece di 28,3) di quella richiesta da una dinitrodibromoimidofenolftaleina. Evidentemente avviene la sostituzione di parte del bromo con gruppi nitrili e la sostanza analizzata sarà un miscuglio del dinitrodibromoderivato col tetrabromoderivato primitivo, mentre se si fosse adoperata una gran quantità di alcool, capace di tener disciolta tutta la bromofenolftaleina, si sarebbe probabilmente ottenuto per azione dell'acido nitroso un prodotto più puro.

Dalle acque madri alcooliche si deposita per ulteriore concentrazione un' altra sostanza che cristallizza in aghi gialli, fonde a 116-117°, contiene bromo, come fu determinato qualitativamente, ed azoto come dalla seguente analisi :

Da gr. 0,2712 di sostanza si svilupparono cmc. 24,4 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 752^{mm},8.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_3N_2O_5Br$
N	10,37	10,64

Si tratta certamente d' un dinitrobromofenolo, e probabilmente dell'o-bromo-op-dinitrofenolo

$$C_6H_2\begin{cases} OH & (1) \\ Br & (2) \\ NO_2 & (4) \\ NO_2 & (6) \end{cases}$$

che fonde a 118°,2; com' esso dà un sale potassico pochissimo solubile nell'acqua fredda e nell'alcool.

Siccome nella tetrabromoimidofenolftaleina i due atomi di bromo occupano i posti orto rispetto all'ossidrile, e questo il para rispetto all' atomo di carbonio del residuo ftalico, la formazione del suddetto composto si spiega facilmente colla sostituzione d'un atomo di bromo col nitrile, e col fissarsi d'un secondo NO_2 nel punto in cui si spezza la molecola della ftaleina.

Triacetiltetrabromoimidofenolftaleina

$$C_6H_4\begin{cases} C\begin{cases} -C_6H_2Br_2O\,.\,COCH_3 \\ -C_6H_2Br_2O\,.\,COCH_3 \end{cases} \\ \quad\quad\; \rangle N\,.\,COCH_3 \\ CO \end{cases}$$

Si ottiene questo composto riscaldando a ricadere il tetrabroderivato con anidride acetica in eccesso, sino a soluzione completa, scacciando l'anidride inalterata, precipitando con acqua e cristallizzando dall'alcool.

Risulta così una sostanza incolora che fonde a 176-178^0 e che diede all'analisi i seguenti numeri:

I. da gr. 0,1544 di sostanza risultarono gr. 0,1529 di bromuro di argento.

II. da gr. 0,3037 di sostanza risultarono gr. 0,3018 di bromuro di argento.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{26}H_{17}NO_6Br_4$
	I.	II.	
Br	42,14	42,28	42,16

È rimarchevole che, mentre nella imidofenolftaleina gli acetili vanno a sostituire soltanto l'idrogeno ossidrilico, nella bromoimidofenolftaleina rimane sostituito nelle stesse condizioni anche l'idrogeno imidico.

La triacetiltetrabromoimidofenolftaleina si discioglie facilmente nell'acetone e nell'acido acetico, meno nell'alcool, dal quale talvolta cristallizza in ottaedri microscopici molto regolarmente sviluppati, ma che essendo birefrangenti e policroici non possono riferirsi al primo sistema. Nell'acido solforico si discioglie con colore violetto caratteristico; se si riscalda la soluzione il colore dal violetto passa al ranciato, e se si aggiunge allora dell' acqua non precipita più il composto primitivo, ma la tetrabromoimidofenolftaleina; è quindi avvenuta la saponificazione del derivato acetilico.

Messina. Laboratorio di Chimica della R. Università. Dicembre 1893.

Sulla natura della pressione osmotica;

nota di G. MAGNANINI.

(*Giunta l'8 dicembre 1893*).

In una comunicazione presentata all'Accademia dei Lincei nella seduta del 19 marzo trascorso ([1]), il prof. Naccari, esponendo un

([1]) Vedi pure questa Gazz. chim. 1893.

determinato modo di sperimentare coll' apparecchio di Pfeffer, è arrivato alla conclusione che, la teoria di Van't Hoff, riguardante l'analogia di comportamento della materia allo stato gazoso e della materia allo stato di soluzione diluita, non solo è insufficiente a spiegare i fatti conosciuti, ma è in contraddizione con essi; conclude colle seguenti parole:

„ Viene così dimostrato in modo evidente che un gaz, il quale „ si comportasse come lo zucchero sciolto nell'acqua, potrebbe avere „ *a volume costante ed a temperatura costante*, ed in uno stato di „ equilibrio, tutte le pressioni possibili al di sotto della pressione „ osmotica, ed anche pressioni negative, se alcunchè di simile si „ potesse immaginare per un gaz. Manca adunque ogni traccia „ della legge del Boyle e mancano le basi per applicare alle so- „ luzioni la teoria cinetica dei gaz „

Nella seduta del 7 maggio, io ho presentato alla medesima Accademia una Nota *Sulla pressione osmotica*, nella quale osservavo come le esperienze del prof. Naccari, non solamente non sono in contraddizione colla teoria del Van't Hoff, ma si spiegano invece molto bene colla medesima: ammettendo cioè la più completa analogia di comportamento fra lo zucchero disciolto e le sostanze gazose (1).

Io sono arrivato pertanto alla conclusione che, qualunque sia la pressione alla quale è soggetta la soluzione nel vaso osmotico, lo zucchero, considerato come gaz, ha sempre, se il volume e la temperatura rimangono costanti, la stessa pressione.

Da pochi giorni è comparsa nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei una seconda nota del prof. Naccari sul medesimo argomento, nella quale l'autore, con un ragionamento algebrico, cerca di dimostrare ancora una volta l'insufficienza della teoria di Van't Hoff a spiegare i fenomeni osservati, ed arriva alla medesima conclusione, che cioè: l'ipotesi che lo zucchero considerato come gaz, eserciti sempre la medesima pressione, è in contraddizione coi fatti. Il ragionamento algebrico adoperato dal Naccari in questa seconda

(1) Dopo di me, il dott. Le Blanc in una recensione della Nota dal prof. Nacoari, inserita nella Naturwissenschaftliche Rundscha (VIII Jahrs. N. 36 pubblicata il 9 settembre 1893); è arrivato sostanzialmente alle medesime conclusioni, alle quali sono pervenuto io.

Nota non è sostanzialmente differente da quello non algebrico da lui usato nella prima. È il seguente:

Abbiasi il vaso poroso preparato colla membrana semipermeabile, chiuso con un manometro ad aria libera (fig. 1) (1); sia contenuta nel vaso poroso una soluzione di zucchero all'I $^0/_0$ di concentrazione; si immerga l'osmometro nell'acqua, e si mantenga costante il volume della soluzione aumentando la pressione col mezzo del manometro. Nello stato di equilibrio la pressione P, misurata dalla differenza di livello del mercurio, è eguale a circa 54 cent. (2). Si avrà equilibrio quando la pressione totale cui è soggetta la soluzione, meno la pressione esercitata dallo zucchero è uguale ad una atmosfera; e ciò è naturale poichè la pressione esercitata dal manometro

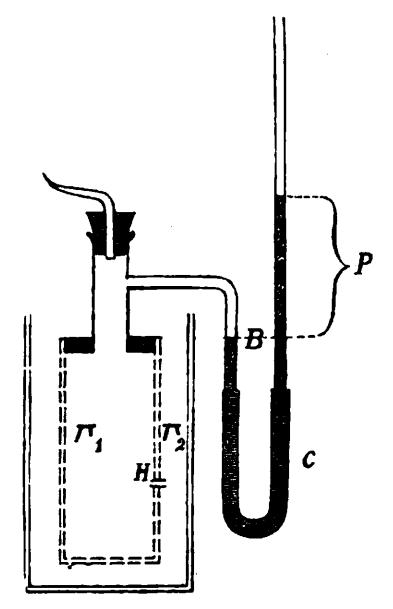



Fig. 1.

H viene controbilanciata dalla pressione osmotica dello zucchero, pressione che chiamero col Naccari π_1. Si ha dunque in questa esperienza:

$$P = \pi_1 .$$

Inoltre sia p la pressione che l'acqua esterna al vaso poroso trasmette attraverso la parete semipermeabile sopra l'acqua della soluzione contenuta nell'osmometro; questa pressione p nel caso in cui nel vaso esterno sia contenuta acqua è pure uguale ad una atmosfera, giacchè trascurando, se esiste, una piccolissima differenza di livello, sopra l'acqua pesa appunto l'atmosfera. Il Naccari immagina che questa pressione venga trasmessa dall'esterno all'interno attraverso un (3) canaletto orizzontale H, per il quale non possono passare le molecole zuccherine disciolte. Esprimendo le pressioni in atmosfere si avrà:

$$p = 1.$$

(1) Per comodità del lettore riproduco la figura.

(2) Fra 52-54 (Pfeffer).

(3) Ovvero anche più canaletti.

Alla superficie di contatto B fra il mercurio e la soluzione la condizione di equilibrio è:

$$P + 1 = \pi_1 + p$$

dove P + 1 è la pressione totale del manometro, compresa l'atmosfera, p è la pressione trasmessa dall'acqua esterna, e π_1 è la pressione osmotica esercitata dallo zucchero disciolto sopra B, e ciò come se lo zucchero si trovasse allo stato gazoso. Nel caso particolare in cui nel vaso esterno si abbia acqua pura si ha dunque:

$$P = \pi_1 .$$

Se nel vaso esterno si aggiunge zucchero, se si indica con π_2 la sua pressione osmotica, si osserva un'altra pressione manometrica più piccola, che chiameremo P′: la nuova pressione p' trasmessa dall'acqua è necessariamente diminuita, si ha:

$$p' = 1 - \pi_2$$

e perciò la condizione di equilibrio è:

$$1 - \pi_2 = P' + 1 - \pi_1$$

cioè:

$$P' = \pi_1 - \pi_2 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

In altri termini la pressione osmotica misurata è eguale alla differenza fra le pressioni osmotiche delle due soluzioni. L'autore afferma che a questa conclusione si arriva anche partendo dall'ipotesi dell'attrazione fra lo zucchero e l'acqua, e che perciò il verificarsi della equazione (A) non prova la teoria dello stato gazoso. Io dubito che con una ipotesi di attrazione fra solvente e soluto si arrivi a spiegare *completamente* questa relazione quantitativa; però sono benissimo convinto, che il verificarsi di questa relazione non è *da solo* bastevole per dimostrare il comportamento gazoso dello zucchero.

L'autore passa poi ad esaminare quali conseguenze ne deriverebbero ammettendo, come io ammetto, che qualunque sieno i valori di π_2 e P', lo zucchero nel comportamento interno conservi

sempre la stessa pressione osmotica π_1. Raggiunto l'equilibrio, alla superficie di contatto B fra soluzione e mercurio, la pressione totale $P' + 1$ che agisce dal di fuori dentro sarà necessariamente eguale alla pressione opposta; questa è eguale alla somma della pressione π_1, dovuta agli urti delle molecole zuccherine, e della pressione p' trasmessa dall'acqua attraverso H. Alla superficie di contatto fra soluzione e mercurio la condizione di equilibrio è dunque:

$$P' + 1 = \pi_1 + p'$$

e perciò la pressione trasmessa dall'acqua entro il vaso è:

$$p' = P' + 1 - \pi_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

Ora supponiamo che nel compartimento esterno si abbia una soluzione di tale concentrazione che per la relazione (A) sia:

$$P' = \pi_1 - 1.$$

ciò è quanto dire che la soluzione di zucchero abbia una pressione osmotica $\pi_2 = 1$ (¹). Allora per la relazione (B) si avrà:

$$p' = 0$$

cioè l'acqua esterna non trasmette attraverso il canaletto H nessana pressione; in queste condizioni il mercurio del manometro segna una pressione negativa, e precisamente il livello esterno è di 22 cm. più basso di quello interno. Adoperando esternamente una soluzione di zucchero più concentrata, il Naccasi osserva nel manometro pressioni osmotiche negativamente più grandi. In una delle sue esperienze si ottenne equilibrio quando si ebbe:

$$P' = - 50 \text{ cm.} = - 0{,}66 \text{ atm.}$$

Ora poichè si ha costantemente $\pi_1 = 54$ cm. $= 0{,}71$ atm. sarà per la (B):

$$p' = 1 - 0{,}66 - 0{,}71 = - 0{,}37 \text{ atm.}$$

(¹) La concentrazione corrispondente è compresa fra 1 %-2 %.

cioè la pressione *trasmessa* dall'acqua attraverso H nel vaso poroso è negativa.

Perciò l'autore conclude colle seguenti parole:

„ L' ipotesi sostenuta nella nota citata ([1]) conduce dunque alla „ conclusione che l'acqua della soluzione interna può trovarsi sotto „ pressione nulla o negativa. Come può accettarsi una ipotesi che „ conduce a tali conseguenze? Che un corpo solido possa essere „ soggetto a pressione tanto positiva, quanto negativa, tanto com„ presso, quanto stirato, si sa bene, ma per un liquido come spie„ gare la cosa, salvo che si prestino al liquido per l'occasione le „ proprietà d'un solido? „.

A me pare che le equazioni ottenute dal Naccari non conducano necessariamente alla conclusione che un corpo liquido possa trovarsi sotto pressione negativa. Infatti che cosa è p? è la pressione trasmessa dalla soluzione esterna attraverso il canaletto H. Nel caso in cui esternamente si abbia acqua pura, p' è sensibilmente eguale all' atmosfera; se si tratta invece di una soluzione la cui pressione osmotica è π_2 si ha:

$$p' = 1 - \pi_2.$$

Quando dunque è $\pi_2 = 1$ si ha $p' = 0$ cioè il liquido esterno non trasmette alcuna pressione, e ciò perchè la sua pressione osmotica fa equilibrio all'atmosfera. In questo caso si osserva nel manometro una pressione negativa, e precisamente il livello esterno del mercurio è di 22 centimetri più basso di quello interno. Chi sostiene il peso di questa colonna di mercurio? evidentemente la pressione osmotica π_1, sostiene una colonna di mercurio eguale alla differenza fra l'atmosfera e π_1. Non è completamente esatto dire che in questo caso l' acqua, per la relazione (B) si trova sotto pressione nulla; si deve dire che il liquido esterno non *trasmette* attraverso il canaletto alcuna pressione. Supponiamo ora $\pi_2 > 1$. Allora la pressione osmotica della soluzione esterna è maggiore della atmosfera; se questa soluzione si trovasse in un vaso ordinario, non in contatto di una parete semipermeabile, non si osserverebbe nessun fenomeno: la pressione che per effetto delle attra-

([1]) Cioè la mia.

zioni molecolari esiste normalmente alla superficie liquida (Binnendruck) ([1]), di grandezza certamente superiore a mille atmosfere, tiene freno alla pressione osmotica ([2]): nessuno vorrebbe certamente affermare che tale soluzione si trovi sotto pressione negativa. Quando si colloca la soluzione nel vaso esterno dell' osmometro l'effetto è evidentemente diverso: in presenza della parete semipermeabile la pressione osmotica agisce necessariamente, e tende ad aumentare il volume del liquido esterno a scapito dell'intêrno; con ciò viene trasmessa una pressione negativa. Nella esperienza citata dal Naccari questo sforzo è misurato da —0,36 atmosfere. È orroneo dire che il liquido si trova sotto una pressione negativa, dobbiamo dire invece che viene trasmessa una pressione negativa.

Per comprendere poi il meccanismo col quale queste pressioni osmotiche si aggiungono nel loro effetto alle pressioni idrostatiche e vengono trasmesse con esse, e ciò senza ricorrere a pressioni nel liquido, valga il seguente esempio:

Abbiasi un cilidro nel quale sia scorrevole uno stantuffo, che io vorrei chiamare doppio; cioè formato da due stantuffi A e B, collegati rigidamente col mezzo di un'asta C. Nell'interno del cilindro si trovi fisso un diaframma D provveduto di un foro centrale E attraverso il quale, ed a sfregamento, passa l'asta rigida C; in tal modo un gaz che si trova nel primo compartimento a sinistra H, non è in comunicazione col gaz che si trova nel compartimento a destra K. Però le due masse gazose sono fra loro collegate da questa relazione: che il volume complessivo H + K è sempre costante.

Supponiamo in una prima esperienza che nel compartimento di sinistra si trovi una certa massa di aria, la cui densità sia tale che si abbia la pressione $\pi_1 = 54$ cent. di mercurio ([3]); nello scompartimento di destra vi sia il vuoto. Allora per avere equilibrio è necessario esercitare in B, nel senso positivo, indicato dalla freccia,

([1]) Ostwald, Jahrb. der allg. Ch. I Bd., pag. 538.

([2]) Vedi in proposito le obbiezioni mosse dal sig. Pupin, Zeitschr. f. Phys. Ch. IV, 591.

([3]) Immaginiamo che in tutte queste esperienze la temperatura venga mantenuta costante.

una pressione $P = \pi_1$. Nell'apparecchio agiscono le seguenti pressioni: quella atmosferica, che agisce in B

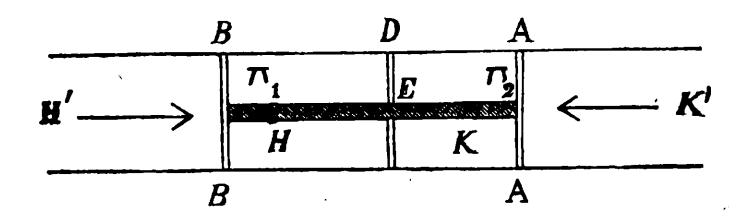



Fig. 2

e che è eguale ma di segno contrario a quella che agisce in A: la pressione P esercitata artificialmente in B e che è eguale ma di segno contrario alla pressione π_1 che agisce parimenti in B ma sulla faccia opposta: la grandezza dello spazio vuoto K dipende evidentemente dalla massa d'aria contenuta in H e dalla pressione π_1. In tale stato di equilibrio la verga rigida C sopporta una pressione eguale ad una atmosfera.

Supponiamo ora, iu una seconda esperienza di modificare lo stato considerato, nel seguente modo: introduciamo senza muovere lo stantuffo nello spazio vuoto K dell'aria e in una misura tale che la sua densità sia quella dell'atmosfera; cioè si abbia una pressione $\pi_2 = 1$. Per avere equilibrio, è chiaro, sarà sufficiente diminuire la pressione P del valore π_2, cioè di una atmosfera; con ciò sulla parete esterna B dello stantuffo dovrà esercitarsi una pressione eguale complessivamente a

54 cent. di mercurio,

cioè dovremo togliere la pressione P e rarefare l'aria esterna in H' fino a che un manometro ad aria libera segni un dislivello di 22 cent. In questa esperienza l'asta rigida C non trasmette alcuna pressione.

Supponiamo finalmente, di aggiungere nuova aria nello scompartimento K fino ad avere la pressione $\pi_2 > 1$. Volendo mantenere lo stantuffo nella medesima posizione dovremo diminuire ulteriormente la pressione complessiva esercitata in B. Con ciò l'asta rigida C trasmette da H in K una pressione negativa, cioè soffre

uno stiramento. La pressione P' è tanto minore di π_1 quanto maggiore è il valore della differenza delle due pressioni π_2 e π_1.

Noi possiamo passare ora facilmente dai casi considerati, a quelli, e perfettamente analoghi, in cui si abbiano delle soluzioni. Basta rimpiazzare le due masse gazose colle due soluzioni, collocandole, fino a riempimento, rispettivamente negli scompartimenti H e K; togliere l'asta rigida, ed in luogo del diaframma forato immaginare collocata una parete semipermeabile.

Se le concentrazioni delle due soluzioni sono tali, che le pressioni osmotiche abbiano rispettivamente i valori π_1 e π_2, il sistema non resta perturbato; le stesse condizioni di equilibrio valevoli per il sistema gazoso varrano anche per il sistema liquido: chi farà l'ufficio dell'asta rigida? evidentemente il liquido; ed in ciò è di accordo anche il Naccari. La questione fondamentale si riduce dunque a questa: può il liquido nel suo ufficio venire paragonato *completamente* all'asta rigida? il Naccari afferma di sì, io invece affermo di no.

Infatti consideriamo la terza esperienza, nella quale l'asta rigida trasmette una pressione negativa: nel caso nel quale si abbiano le soluzioni, che cosa dovrebbe accadere? evidentemente se il liquido è stirato dovrà dividersi, per es., in un punto a, a', a'' . . . . . Ora ciò non accade; dunque è vero che il liquido non può paragonarsi all'asta rigida. Ed infatti chi dovrebbe spezzare il liquido? la pressione osmotica; giacchè nel sistema considerato, eccezione fatta delle pressioni osmotiche, nessuna delle pressioni idrostatiche esistenti tende certamente a stirare la massa. Ora la pressione osmotica non può certamente stirare il liquido suddividendolo, perchè nel suddividersi la pressione osmotica *nè compie, nè consuma lavoro.* Supposto poi una volta che il liquido fosse diviso per es., in a, gli effetti osmotici cesserebbero e la pressione atmosferica ricondurrebbe la soluzione a contatto della soluzione.

A me pare perciò che l'equivoco nel quale è incorso il prof. Naccari derivi dal non avere l'autore tenuto presante ohe gli effetti della pressione osmotica non sono del tutto paragonabili a quelli della pressione idrostatioa, e non possono rendersi manifesti nelle soluzioni, così come si trovano in un vaso qualunque; ciò in causa principalmente della pressione normale (Binnendruck) che esiste alla superficie dei liquidi, e la quale è sempre incompara-

bilmente più grande della pressione osmotica. Gli effetti osmotici non sono visibili che in contatto di una parete semipermeabile perchè essendo questa attraversabile liberamente dall'acqua, la sua presenza fa sì che a contatto di essa non esiste una superficie di acqua; perciò la pressione osmotica può agire liberamente [1].

Riesce ancora più agevole comprendere l'ufficio del liquido nel sistema considerato, immaginando che l'esperienza venga condotta in un altro modo che è differente nella forma, ma non diverso nella sostanza.

Supponiamo che i due stantuffi A e B vengano fissati nella parete del cilindro; venga tolta per conseguenza l'asta rigida, e reso mobile nel cilindro a modo di stantuffo, ed a sfregamento, il diaframma semipermeabile. Supponiamo che sia cosa possibile di fissare il diaframma in una posizione dello spazio, cosicchè i fatti osmotici che accadono nel sistema portino con sè, necessariamente, un movimento del cilindro rispetto al diaframma fisso. Se in una prima esperienza si colloca in H la soluzione π_1, ed in K acqua pura l'effetto osmotico tende ad aumentare il volume H a scapito del volume K; lo sforzo di tale effetto è misurato dalla pressione π_1, e per avere equilibrio è necessario contrapporre in B una pressione eguale ed opposta a π_1. Se finalmente si colloca in K una soluzione più concentrata per la quale sia $\pi_2 > 1$, l'effetto osmotico è opposto, e tende ad allontanare A dal diaframma, con uno sforzo che è misurato dalla differenza delle due pressioni osmotiche. In tal caso si può avere equilibrio diminuendo convenientemente la pressione esercitata in B nel senso della freccia.

In una forma come è questa, di comprendere l'esperimento, la verga rigida è sostituita dalla superficie chiusa e rigida ABBA; la quale, nel sistema di soluzioni, corrisponde alla superficie liquida colla propria pressione normale (Binnendruck), di valore grandissimo.

Mirandola, ottobre 1893.

---

[1] Un altro caso nel quale la pressione osmotica agisca liberamente è quello della diffusione *in seno* ad un liquido, della sostanza disciolta.

Sul riconoscimento degli jodati negli joduri alcalini;

di MATTEO SPICA.

(*Giunta il 27 dicembre 1893*).

La farmacopea italiana a pag. 166 intrattenendosi sul modo di riconoscere la presenza del jodato nel joduro di potassio delle farmacie dice : che la sua soluzione acquosa non deve ingiallirsi con gli acidi diluiti, nè colorare in azzurro la salda di amido.—Questa reazione quantunque informata a principii scientificamente esatti per la nota reazione

$$KJO_3 + 5KJ + 6H_2SO_4 = 6KHSO_4 + 3H_2O + 3J_2$$

che fa mettere in libertà non solo il jodio del jodato ma anco quello del joduro di potassio, pure nella pratica attuazione per le varie difficoltà cui va incontro, non fa pervenire ai risultati voluti.

Da esperienze che ebbi cura di fare sopra joduro di potassio neutro ho potuto dedurne che pe soddisfare con le norme date dalla farmacopea alle esigenze da essa richieste, s'incontrano tante difficoltà quante se ne incontrerebbero per segnare un punto matematico o quasi.

Per esser convinti di questa asserzione basta rivedere l'accurato studio fatto dai dottori Robinean e Rollin " sulla ricerca dei jodati nei joduri alcalini „ (J. de Ch. et de Ph. 1 dicembre 1893). Lascio ai mentovati autori la descrizione delle minuziose esperienze e riferisco ciò che da esse ne hanno dedotto :

1° Per quanto sia puro un joduro di patassio la sua soluzione all'aria presenta sempre la reazione del joduro di amido colla salda di amido e l'aggiunta di un acido anco diluito.

2° La decomposizione del joduro di potassio è dovuta alla presenza dell'ossigeno atmosferico, ciò ch' è stato dimostrato anco dalle esperienze di Payen a mezzo delle quali si potè vedere che nna soluzione acquosa concentrata di joduro di potassio viene decomposta, mettendo jodio in libertà, da un acido alla dose di

gr. 0,005 se la soluzione si tiene all'aria; rimane inalterata se si pone al riparo di essa.

3° Una soluzione neutra di joduro di potassio è impossibile che si mantenga senza alterarsi, anco alla luce diffusa, e l'alterazione è più o meno rapida a secondo che si sia adoperata nel fare la soluzione acqua distillata e bollita, o acqua distillata semplicemente.

4° Riguardo poi all'azione dei diversi acidi sulla soluzione di joduro potassico gli autori hanno potuto stabilire ch'essa è sempre decomponente, si adoperi acido forte o debole, diluito o concentrato. Si potrà avere appena il ritardo di pochi minuti prima che si manifesti la colorazione nel liquido. Solamente gli autori hanno potuto notare che nel caso della presenza del jodato la colorazione gialla, anco con acidi diluiti, si ha *subito.*

Che il joduro di potassio si decomponga per azione dell'anidride carbonica e dell'umidità, l'ha anco dimostrato il prof. Pellagri.

Da questa esposizione si scorgono le difficoltà che s' incontrano per potersi pronunziare serenamente se un joduro di potassio è o no impuro di jodato.

La sola reazione per la quale potrebbe pronunziarsi il chimico chiamato alla ispezione delle farmacie sarebbe quella pocanzi accennata, cioè sulla *rapidità* con la quale si manifesta la colorazione gialla prodotta da un acido diluitissimo; ma neppure essa offre delle serie garenzie non potendo stabilirsi un limite di tempo pria che si manifesti la colorazione, per le molte circostanze esterne che possono avere influenza sul fenomeno.

Riguardo alla diluizione dell'acido la farmacopea italiana si limita solamente a dire *acido diluito*, nè dà la preferenza ad un acido anzichè ad un altro; e per quanto è a mia conoscenza, non ostante varii autori giustamente consiglino l' acido acetico o il tartarico diluiti, usualmente si adopera il solforico.

Ora si è sicuri che quest'acido solforico ohe si adopera nel fare la reazione offre tutte le garenzie, o meglio che sia chimicamente puro come si ha la pretesa di volere il joduro di potassio nelle farmacie ?

È notoria l'azione decomponente che il cloro, l'acido nitrico ed il nitroso esercitano sulle soluzioni, anco fredde, di joduro di potassio (vedi Wurtz, Dict. t. II, pag. 1128); ed è parimenti notorio

quanto sia difficile avere nei gabinetti scientifici l'acido solforico esente di qualcuna di queste sostanze; non parliamo poi dell'acido che si trova nel basso commercio pel quale si crede che la sola prerogativa necessaria perchè sia puro debba essere quella di essere incoloro.

Non basta però adoperare nell'acido solforico chimicamente puro, anco questo può dare delle reazioni fallaci. Difatti l'acido solforico diluito nel fare la reazione mette in libertà dell'acido jodidrico e questo, se per poco si eleva la temperatura, sarebbe capace ridurre una parte dell'acido solforico generando acido solforoso e jodio che si metterebbe in libertà (vedi Rose, Pogg. Ann. t. XXXVIII, p. 121). Come si vede anco la temperatura influisce sull'andamento della reazione e quasi un joduro di potassio puro, e che possa mantenersi tale da una stagione all'altra si potrebbe dichiarare puro in inverno e impuro di jodato in estate. Non è il caso poi di dubitare della oculatezza del chimico che compreso della missione alla quale è chiamato dovrebbe avere quella scrupolosa esattezza che l'importanza del caso richiede, evitando che si adoperi acido solforico concentrato e empiricamente diluito nel volere eseguire la reazione della quale si è discusso; diversamente si approfitterebbe involontariamente della buona fede di non pochi farmacisti che, mi duole il dirlo, sconoscono che esiste una legge sanitaria che inesorabilmente tende a colpirli e non fanno attenzione a certe reazioni per mezzo delle quali si può avere un criterio della pureaza dei medicamenti.

Non sarà dato a me certo potere ovviare a tutti gl'inconvenienti connati, ma suppongo che essi in qualche modo potrebbero eliminarsi se per poco cedesse la rigidità assoluta nella quale si mantiene la farmacopea rispetto alla purezza di certi sali.

Il jodato di bario $Ba(JO_3)_2H_2O$ è un sale solubile in 1736 parti di acqua a 15^0, poco solubile negli acidi diluiti, solubile in quelli concentrati.

Il joduro di bario BaJ_2 è un sale solubilissimo nell'acqua e nelle soluzioni saline. Ho voluto approfittare di questo differente comportamento dei due sali per vedere quale sensibilità si sarebbe raggiunta per la ricerca dei jodati nei joduri a mezzo di un sale solubile di bario.

Grammi 1 di jodato potassico purissimo e neutro fu sciolto in

250 cc. di acqua in modo che ogni centimetro cubico conteneva gr. 0,004 di sale. D'altro canto sciolsi gr. di joduro di potassio in 100 cc. di acqua, la purezza del joduro che adoperai fu provato con ripetute determinazioni di jodo allo stato di joduro d'argento; sicchè ogni centimentro cubico di questa soluzione conteneva gr. 0,20 di joduro potassico.

A cc. 5 di soluzione di joduro aggiunsi cc. 0,1 di quella di jodato. La reazione si mantenne neutra, addizionai quindi una goccia di soluzione normale di cloruro baritico, ottenni subito un precipitato bianco granuloso. Portato questo saggio all'ebollizione il precipitato non si sciolse, non si sciolse diluendo con 10 volumi di acqua, nè con mezzo centimetro cubico di acido acetico, nè con acido cloridrico diluito, si sciolse invece nell'acido nitrico concentrato ed a caldo anco in quello cloridrico.

La soluzione per l'aggiunta degli acidi si tinse in giallo per l'evidente decomposizione del joduro. Come si vede $^1/_{20}$ della soluzione di jodato potassico (ossia gr. 0,0004 di sale) venne svelato in gr. 1 di joduro potassico sciolto in cc. 5 di acqua.

Altre esperienze eseguii in questo senso adoperando $^1/_{20}$ di centimetro cubico di soluzione di jodato in 25 cc. di quella di joduro e la reazione fu apparentissima, si notò l'intorbidamento del liquido quando si addizionò il cloruro baritico, e il precipitato sparì con l'aggiunta di acidi concentrati. In questo caso la sensibilità della reazione era superiore. Difatti $^1/_{20}$ di soluzione di jodato conteneva gr. 0,0002 di sale che poterono scoprirsi in cc. 25 di soluzione di joduro, ossia in gr. 5 di sale.

Anco in 50 cc. di soluzione di joduro, ossia in gr. 10 di sale si ebbe intorbidamento in modo da potere avere la sensibilità di gr. 0,0002 in 10 gr. di joduro, ossia gr. 0,002 di jodato in 100 grammi di joduro potassico.

Questo limite di sensibilità a me sembra debba essere più che sufficiente per le esigenze della farmacopea.

Adoperando il cloruro di bario per una tale reazione, e operando su soluzione di joduro di potassio, ottenendosi un precipitato questo potrebbe attribuirsi al solfato, al jodato o al carbonato, od anco a due e magari a tutti e tre questi composti.

Trattando il precipitato con acido acetico diluito si scioglierebbe il solo carbonato la cui presenza si potrebbe constatare per lo

svolgimento dell'anidride carbonica. Del resto la presenza dei carbonati in modo più sensibile la può svelare la reazione alcalina della soluzione primitiva del joduro; anzi questo è il solo mezzo col quale si può constatare la presenza di piccole quantità di carbonati potendo il CO_2 che l'acido acetico metterebbe in libertà restare disciolto nel liquido e quindi non palesarsi.

Se sul filtro rimane una parte insolubile basterebbe trattarla con acido cloridrico concentrato a caldo perchè il jodato di bario si sciogliesse e si potesse riscontrare nel filtrato diluendo con acqua.

Sul filtro eventualmente rimarrebbe come parte insolubile il solfato baritico.

Questo processo che ho esposto senza avere la pretesa di essere una novità, se adottato ovvierebbe moltissimi inconvenienti. Esso forse non raggiunge la sensibilità che raggiungerebbe la reazione colorata se questa realmente potesse ottenersi, ma è sensibile quanto basta alla terapia e alle esigenze di una meno rigida farmacopea.

Intorno all' analisi di un minerale di molibdeno e sulla esistenza di un tetramolibdato ferroso;

di MATTEO SPICA.

(*Giunta il 27 dicembre 1893*) .

Incaricato a dosare il molibdeno contenuto in un minerale mi accorsi durante il procedimento analitico di qualche reazione che ordinariamente non si riscontra, e fui perciò invogliato a studiare la composizione di esso.

Il minerale in parola proviene dalla ricca regione metallifera di Stilo (Calabria) e si presenta come una roccia quarzosa cristallina, in parte rossa di ruggine con abbondanti geodi metalliferi.

Esaminando microscopicamente il minerale vi potei distinguere le seguenti parti :

a) Ganga bianca;
b) Ganga rossa;
c) Una sostanza metallica bruna;
d) Una sostanza metallica gialla cristallizzata;
e) Noccioli verde oscuro;
f) Una sostanza gialla di aspetto ceroso;
g) Una mica incolora.

Separate, per quanto mi fosse possibile, queste varie parti mi accinsi di ognuna a farne l'analisi, che qui descrivo.

a) *Parte bianca della ganga.*

Questa sostanza è di aspetto bianco niveo, compatto, resistente alla scalfittura, fragile e pesante.

All'esame qualitativo potei constatare essere composta di *silice, ferro, allumina, calce, magnesia, potassa e soda.*

Per l'analisi quantitativa procedetti nel seguente modo.

Grammi 5 di sostanza, polverizzata in mortaio d' agata, sottoposta a scaldamento graduale fino a 300° circa diedero una perdita di gr. 0,0094 ossia gr. 0,188 %.

Grammi 2 della stessa sostanza furono attaccati in crogiuolo di platino con miscela di carbonato sodico e potassico purissimi. La massa fusa ripresa con acqua si sciolse completamente; dalla soluzione si precipitò con acido cloridrico la silice che si purificò trattandola ripetutamente con acido nitrico e portando a secco; in questo modo alla calcinazione si ottenne un residuo assolutamente bianco di silice, che pesò gr. *1,918* ossia *95,90* $^0/_0$.

Per la determinazione degli altri elementi partì da gr. 10 di sostanza che fu trattata come la precedente. Separata la silice, la soluzione acida addizionata di ammoniaca lasciò precipitare il ferro e l'allumina, Il precipitato lavato, bollito con idrato potassico puro fu filtrato. L' idrossido di ferro rimasto insolubile, ben lavato, fu sciolto in acido cloridrico e precipitato dalla soluzione acida con ammoniaca. Questa operazione fu ripetuta varie volte allo scopo di ottenerlo esente di alcali.

L'allumina fu precipitata dalla soluzione potassica, già neutralizzata e concentrata, per mezzo del carbonato ammonico; in questo modo si ottenne :

Fe_2O_3	0,0263	ossia	0,263 $^0/_0$
Al_2O_3	0,1635	„	1,635 „

Dal liquido ammoniacale rimasto in seguito alla precipitazione del ferro e allumina si ricavarono gr. 0,006 di ossido di calcio (corrispondente a 0,06 $^0/_0$) precipitato allo stato di ossalato; e poi gr. 0,0123 (ossia 0,123 $^0/_0$) di ossido di magnesio precipitato col fosfato ammonico.

Gli alcali furono dosati in gr. 10 di sostanza attaccandola con idrato baritico in crogiuolo di argento ottenendo in ultimo gr. 0,3375 di cloruri alcalini.

Separato il cloruro potassico allo stato di cloroplatinato ottenni gr. 0,4247 di cloroplatinato potassico corrispondente a gr. 0,082 di ossido, ossia a 0,82 $^0/_0$. Il cloruro sodico fu rappresentato dalla differenza in gr. 0,2076 ossia gr. 0,11 di Na_2O, corrispondente a *1,1* $^0/_0$.

Riassumendo i risultati fin qui ottenuti si ha:

	%	Ossigeno
Silice	95,900	
Allumina	1,635	0,7694
Ossido di ferro	0,263	0,0789
„ di calcio	0,060	0,0172
„ di magnesio . . .	0,123	0,0492
„ di potassio	0,820	0,1352
„ di sodio	1,100	0,2700
Perdita al fuoco considerata come acqua	0,188	0,1671
	100,089	

Dallo esame di questi risultati nessuna considerazione mi è data ricavarne, se non che si potrebbe argomentare trattarsi di una roccia eminentemente silicea e che le altre sostanze riscontratevi facciano parte della mica che in piccolissime quantità si rinviene in tutta la massa. Difatti una certa qual relazione si riscontra tra l' ossigeno delle diverse basi essendo quello dell' allumina e ferro circa una volta e mezzo quello delle altre basi, avvicinandosi così alla composizione della mica del tipo muscovita.

b) *Parte rossa della ganga.*

Questa parte si presenta quasi con gli stessi caratteri fisici di quella ora esaminata se non che è assai più fragile. — Trattata con acido cloridrico si scioglie la parte rossa che sta superficialmente ad essa e rimane la ganga di aspetto come quella bianca. All'analisi la parte insolubile in acido cloridrico denotò la presenza del 98,22 % di silice e circa il 2 % di allumina e ossido di potassio. Queste due ultime sostanze dosate come ebbi a fare precedentemente si trovarono in questo rapporto:

Allumina	gr. 0,532 %
Ossido di potassio	gr. 1,510 „

Come si scorge da questi risultati lo scheletro della roccia da me analizzata era composta di silice, e la tenue quantità di allumina

e potassa è da attribuirsi, a mio vedere, alla presenza di pagliuzze di mica. Anco in questo caso si ha un rapporto tra l'ossigeno dell'allumina e quello della potassa potendo dirsi anzi di quantità identiche essendo che l'ossigeno dell'allumina corrisponde a 0,2503 p. cento e quello dell'ossido di potassio a 0,25166 %.

La sostanza rossa asportata con acido cloridrico verrà descritta in seguito (*h*).

c) *Sostanza metallica bruna.*

Questa sostanza si riscontra abbondantemente incastrata tanto nella parte bianca che in quella rossa della ganga. Il suo aspetto è bruno con splendore grasso, untuosa, fogliacea, molle, ohe lascia segni sulla carta e si sarebbe facilmente ritenuta per grafite. — Ai saggi si mostra composta di molibdeno, solfo e pochissima silice.

Determinai questi elementi ossidando grammo 1 di sostanza con acqua regia, evaporando l'eccesso di acido e portando a dato volume.

In metà del liquido precipitai il molibdeno con nitrato mercuroso dosandolo poi allo stato di ossido scaldando in ambiente di idrogeno, metodo che come quello di Kobell è da preferirsi per tale dosaggio.

Nell'altra metà del liquido dosai lo zolfo allo stato di solfato baritico. In questo modo ottenni:

MoO_2	= gr. 0,2985	= Mo	59,79
$BaSO_4$	= gr. 1,4530	= S	39,90
Parte insolubile (silice)	= gr. 0,0040		0,40

Queste cifre con grande approssimazione corrispondono a quelle del bisolfuro di molibdeno per il quale si richiede un percento di

$$Mo = 60 \qquad e \qquad S = 40.$$

d) *Sostanza metallica gialla cristallizzata.*

Questa sostanza, come il bisolfuro di molibdeno, si trova incastrata nella ganga. È di aspetto metallico, di colorito giallo pal-

lido, cristallizzata in cubetti e guardandola attentamente si scorgono in essa dei punti di un giallo rossastro. Manifestamente si scorge essere della pirite di ferro.

Ai saggi qualitativi risultò composta di *ferro, rame* e *solfo*. Per il dosaggio di questi elementi scelsi la parte del minerale che mi sembrò più pura e ne attaccai grammi 2 con acqua regia. Il soluto, liberato per evaporazione della maggior parte dell' acido, fu portato a dato volume. — In un quinto della soluzione dosai il ferro allo stato di ossido precipitandolo con ammoniaca, ottenni così gr. 0,264 di F_2O_3 corrispondente a 0,176 di ferro ossia a *44* $^0/_0$. In altra quantità eguale della detta soluzione dosai l' acido solforico; ottenni gr. 1,5189 di solfato baritico corrispondente a 52,15 di solfo per cento di sostanza.

Il rame lo dosai nei rimanenti $^3/_5$ della soluzione, per il che li portai a secco e ripresi il residuo con acido cloridrico, in questo modo separai gr. 0,01 di silice corrispondente a gr. 83 $^0/_0$ della sostanza primitiva. Nella soluzione cloridrica precipitai il rame allo stato di solfuro con acido solfidrico, riducendolo poscia in ossido. Ottenni così gr. 0,05485 di ossido di rame corrispondente a 0,04374 di rame metallico nei $^3/_5$ della soluzione ossia a 3,64558 $^0/_0$ della massa metallica.

Riassumendo questi dati abbiamo :

Ferro	44,00
Rame	3,64558
Solfo	52,15
Silice	0,83
	100,62558

Questi risultati fanno rilevare come la sostanza in esame sia essenzialmente costituita di solfuro di ferro e di rame, però il rapporto tra i costituenti è ben lungi dal far supporre che sia calcopirite e nessun dubbio mi resta che si tratti di una pirite di ferro ordinario della composizione FeS_2, mescolata a poco solfuro di rame (covellite) della composizione CuS. I risultati dell'analisi si accorderebbero con questa mia supposizione; difatti calcolando il quantitativo di ferro allo stato di solfuro si otterrebbe 94,2991 di FeS_2 $^0/_0$, e d'altro canto calcolando il rame come solfuro si avrebbe

$CuS = 5,9798$ per cento. Il rimanente che abbisogna perchè si arrivi a cento è rappresentato dalla silice.

Un altro fatto avvalora questa mia supposizione e cioè: il quantitativo di solfo trovato 52,15 corrispondente quasi esattamente a quello dei due solfuri, difatti:

94,2991 di FeS_2 =	contengono	50,2991	di S
5,49798 di CuS =	„	1,8524	di S
		51,1515	

Potrebbe pertanto trovarsi la maggior parte di sostanza allo stato di pirite FeS_2, e il rimanente allo stato di calcopirite.

e) *Noccioli verdi oscuri.*

Questa sostanza si trova specialmente nella parte bianca della roccia. È di colorito verde oscuro, di aspetto talcoso, si scalfisce con le unghia e scaldata perde la lucentezza divenendo bruno-rossastra.

L'analisi quantitativa mostrò essere composta di silice, allumina, magnesia e ferro: il ferro però in massima parte si trova allo stato ferroso.

Per conoscere il quantitativo di questi costituenti ho mescolato intimamente due grammi della sostanza con carbonato sodico e potassico e portai a fusione. Il prodotto fuso ripreso con acido cloridrico lo portai a secco e ripresi con acido nitrico; in questo modo arrivai a separare un residuo bianco, insolubile di silice che pesò gr. 0,81; corrispondente al 40,50 $^0/_0$ della massa.

Il liquido acido rimasto lo addizionai di ammoniaca, il precipitato che così si ottenne lo feci bollire con soluzione d'idrato potassico. La parte rimasta insolubile fu ridisciolta nell'acido cloridrico e riprecipitata con ammoniaca parecchie volte e quindi calcinata, ottenendo così gr. 0,425 di Fe_2O_3 corrispondente a 21,25 $^0/_0$.

Dalla soluzione potassica contenente l'allumina, unita alle acque di lavaggio, concentrata e neutralizzata con acido cloridrico, per addizione di carbonato sodico si precipitarono gr. 0,3374 di Al_2O_3, corrispondente al 16,870 $^0/_0$. In questo precipitato si riscontrarono tracce di calcio.

Riuniti e portati a secco, il liquido rimasto dopo avere eliminato con ammoniaca il ferro e l' allumina e quello rimasto dopo avere separata l'allumina, lasciarono gr. 0,333 di parte terrosa insolubile in acqua. — Ripresa questa massa con acido cloridrico e portando a secco si separarono gr. 0,005 di silice. La soluzione concentrata, alcalinizzata debolmente con idrato potassico lasciò precipitare dell'idrato di manganese che allo stato d'ossido pesò gr. 0,01. — Diffalcati la silice e il manganese dal peso della massa terrosa magnesifera, restano gr. 0,318 di ossido di magnesio ossia il *15,90* %.

Questo quantitativo venne controllato con una determinazione diretta del magnesio allo stato di pirofosfato.

La potassa si dosò fondendo gr. 1 di sostanza primitiva, con idrato di bario deacquificato. Riprendendo con acqua, si eliminò il bario con carbonato ammonico e si portò a secco la soluzione. Il residuo ottenuto, calcinato, fu ripreso con acqua debolmente acidula di acido cloridrico e si portò nuovamente a secco e alla temperatura di 110°, si ottennero così gr. 0,095 di cloruro potassico corrispondente a *6* % di ossido. Agli stessi risultati si pervenne facendo un cloroplatinato.

Riassumendo i risultati di queste analisi si ha in 100 parti:

Silice	40,500
Sesquiossido di ferro . .	21,250
" di alluminio .	16,870
Ossido di manganese . .	0,500
" di magnesio . .	15,900
" di potassio . .	6,000
	101,020

Questo aumento nel percento della sostanza indubbiamente è prodotto dal latto che si è calcolato il ferro come composto al massimo. Fatto però il dosaggio dei sali ferrosi ho trovato 12,20 per cento di protossido di ferro e 7,607 di sesquiossido. Se si calcola il protossido di ferro come sesquiossido si ha che 12,20 di $FeO = 13,55$ di Fe_2O_3 a cui unendo il percento di sesquiossido trovato, cioè 7,607 si ha la somma 21,157 che sarebbe press'a poco la quantità del sesquiossido avanti calcolato.

Sicchè i risultati delle analisi riguardanti questa sostanza a noccioli verde devono esprimersi nel seguente modo:

	In 100 parti	Ossigeno contenuto	
Silice. . . .	40,50	21,5965	
Protossido di ferro .	12,20	2,7110	10,194
Ossido di manganese .	0,50	0,1120	
„ di magnesio .	15,90	6,3500	
„ di potassio .	6,00	1,0210	
Sesquiossido di ferro .	7,607	2,2820	10,222
„ di alluminio	16,870	7,9400	
	99,57		20,416

Esaminando questi risultati si scorge che la sostanza in esame è una mica. L'ossigeno delle basi corrisponde con molta approssimazione a quello della silice non solo; ma fatto il raffronto l'ossigeno contenuto nei protossidi risulta sensibilmente eguale a quello dei sesquiossidi, in modo che puossi classificare questa specie di mica sul tipo *biotite* avente un solo asse di rifrazione.

La differenza del mezzo per cento circa ottenutasi è da attribuirla alle inevitabili perdite di analisi.

f) *Analisi della sostanza gialla di aspetto ceroso.*

Questa sostanza si riscontra in quantità assai piccola alla superficie del minerale e nello interno della massa stessa.

Si presenta in crosticine giallicce e piuttosto molli. Essa è amorfa, insolubile in acqua, poco nell' acido cloridrico e bene nel nitrico. Dubitai per poco potesse essere della molibdina (acido molibdico) che come prodotto di trasformazione suole accompagnare la molibdenite o della wulfenile (molibdato di piombo). Ai saggi chimici però risultò composta di molibdeno e uranio.

Raccolta con non poca fatica da tutta la massa del minerale poco più di un grammo di questa sostanza passai alla sua analisi.

Grammo uno di sostanza scaldata a 120^0 in corrente d'aria, non perdette di peso.

Grammo mezzo di sostanza sciolta in acido nitrico, evaporata la maggior parte dell'acido e ripresa con acqua, lasciò gr. 0,005 di silice.—La soluzione gialla debolmente acida la sottoposi all'azione prolungata dell'acido solfidrico avendo cura di scaldarla di tanto in tanto e filtrare il solfuro di molibdeno che andava formandosi. — Quando giudicai che la precipitazione doveva essere avvenuta completamente filtrai e lavai il precipitato rapidamente con acqua solfurea.

Il filtrato era di colore verde erba. Sciolto il solfuro di molibdeno in acido nitrico, neutralizzai la soluzione con ammoniaca e la precipitai con soluzione di nitrato mercuroso. Nel precipitato raccolto dosai il molibdeno nel modo cennato precedentemente per la molibdenite ed ottenni gr. 0,196 di MoO_2 corrispondente a gr. 0,2205 di MoO_3 ossia a gr. 0,147 di molibdeno metallico.

L'uranio fu dosato allo stato di protossido; a tale scopo il filtrato ed il liquido di lavaggio del solfuro di molibdeno fu addizionato di acido nitrico, per ossidare i prodotti che teneva in soluzione, e scaldato fino a scacciare tutto l'idrogeno solforato.

La tinta della soluzione era di un bel giallo cetrino, si aggiunse poco a poco dell'ammoniaca fino a che non precipitò più. Il precipitato raccolto su filtro Berzelius era giallo-pallido, si lavò con acqua ammoniacale e quindi fu disseccato e calcinato in crogiuolo di platino e in ambiente d'idrogeno.

Per effettuare in questo modo la calcinazione il crogiuolo di platino fu messo entro un altro di porcel ana porosa nel quale si faceva pervenire l'idrogeno a mezzo di apposito cannello.

Si ottennero così gr. 0,2612 di protossido di uranio, di colore olivastro oscuro, corrispondenti a gr. 0,26936 di sesquiossido, o a gr. 0,244872 di uranio.

Rapportando le quantità di molibdeno trovato e quella di uranio, ai rispettivi pesi atomici si ha con molta approssimazione che:

$$U : Mo = 2 : 3.$$

Da questi dati ammettendo che la sostanza esaminata sia un molibdato avremo che nella molecola non meno di tre atomi di molibdeno vi entreranno e allo stato di acido molibdico. D' altro canto dovendo ammettere che l'ossigeno contenuto nell' ossido sa-

lino di uranio, sia un multiplo o sottomultiplo intero di quello del molibdeno ne viene di conseguenza ch' esso deve essere il sesquiossido U_2O_3 in modo che si può argomentare dovere esser il composto : $U_2O_3 . 3MoO_3$ ossia un trimolibdato di uranio. Calcolando difatti il per cento di uranio e di molibdeno in questo composto avremo :

	%	Ossigeno
Uranio	50	5
Molibdeno	30	15

e calcolando il percento con i risultati dell'analisi si ha :

$$U = 49{,}4686$$
$$Mo = 29{,}6969$$

Queste cifre sono assai vicine in modo che nessun dubbio può restare che la sostanza analizzata era un *trimolibdato di uranio anidro.*

Per quanto è a mia conoscenza la letteratura non accenna a siffatti composti di molibdeno ed uranio, e solo qualche autore accenna alla esistenza in natura di un composto che chiama *molibduranio*, e del quale non ne dà la composizione.

Esame della mica incolora.

Questa sostanza si trova sparsa in tutta la massa silicea in lamelle bianche con riflessi dorati, ed in alcuni punti si rinviene in masse compatte.

Scaldata appena sopra i 100^0 perdette lo splendore, e a 180^0 l'1,5885 % del suo peso.

L' analisi di questa mica la feci procedere come quella della mica verde esaminata precedentemente e siccome constatai la presenza dell'acido fluoridrico ne determinai la quantità nel modo seguente.

Gr. 2 di sostanza vennero fusi con miscela di carbonato sodico potassico in crogiuolo di platino, il prodotto ripreso con acido cloridrico, si portò a secco a b. m. e si trattò con acqua lasciando insolubile la silice.

Nella soluzione si precipitò il ferro, allumina e magnesia a mezzo

del carbonato potassico, ed il filtrato, neutralizzato con acido cloridrico, scaldato per scacciare tutto il gas acido carbonico, fu addizionato di cloruro di calcio.

Il fluoruro di calcio così ottenutosi, dopo essere digerito con alcool in ambiente tiepido e al riparo dell'aria, raccolto e seccato fu trasformato in solfato. Il peso del solfato ottenuto fu di gr. 0,0305, corrispondente a gr. 0,017412 di fluoruro di calcio, ossia a gr. 0,4485 di acido fluoridrico per cento di sostanza.

Gli altri elementi: ferro, allumino, magnesio, potassio furono dosati nel modo che descrissi precedentemente e riassumo qua i risultati avuti.

	In 100 parti	Ossigeno	
Silice	47,279	25,2154	
Ossido di ferro	3,413	1,0239	21,6483
Allumina	36,907	17,3680	
Ossido di magnesio	1,001	0,4004	
„ di potassio	9,707	1,8430	
Acido fluoridrico	0,4485		
Perdita al fuoco detratto l' HFl considerata come acqua	1,140	1,0130	
	99,8955		

Come da essi si scorge la quantità di ossigeno delle basi risulta un po' minore di quello contenuto nella silice.

Esame della sostanza rossa h
depositata sulla superficie della ganga.

Questa sostanza forma come una incrostazione della ganga silicea. Per l'esame di essa attaccai circa Kg. 2 di roccia rossa polverizzata, con acido cloridrico di media concentrazione. La soluzione acida fu concentrata a b. m. ottenendo così poco liquido di colore rosso sangue. Avendo dovuto sospendere l'analisi, quando potei riprenderla alcuni mesi dopo, durante i quali la soluzione menzionata era rimasta in capsula sotto una campana di vetro,

trovai che una buona parte della soluzione erasi rappresa in mammelloni a grana sottile di coloro bianco (sostanza *i*) dei quali darò appresso i risultati analitici.

Separato per decantazione il liquido acido lo sottoposi all'azione dei varii reattivi e fornì precipitati con l'acido solfidrico, con l'ammoniaca e col carbonato ammonico.

Il precipitato ottenuto con l' acido solfidrico risultò composto quasi completamente di solfuro di molibdeno e di un po' di precipitato nero insolubile nel solfuro ammonico (*k*).

Il precipitato ottenuto con l'ammoniaca risultò composto d'idrossido di ferro, allumina e poca magnesia.

Il precipitato avuto col carbonato ammonico era di carbonato di calcio.

Dal solfuro *k* insolubile nel solfuro ammonico, dò solamente alcuni suoi caratteri non permettendomi la piccola quantità di pronunziarmi sulla sua natura. — Esso era poco solubile nell'acido cloridrico, molto invece nol nitrico col quale forniva una colorazione rosso vivo.

La soluzione nitrica precipitava in bianco rossastro con l' ammoniaca e il precipitato era solubile in eccesso di reattivo e questa soluzione precipitava in nero col solfuro ammonico. Si decolorava e precipitava in bianco con l' idrato potassico, il precipitato era insolubile in eccesso di reattivo.

Con soluzione di cloruro mercurico non fornì precipitato, nè mutamento di colore. La soluzione cloridrica con ferrocianuro potassico diede una colorazione verde-erba e con ferricianuro una colorazione ancora più gialla.

Con c'oruro stannoso si ebbe, sempre dalla soluzione cloridrica, colorazione rosso sangue caratteristica, e lievissimo precipitato.

La perla al borace risultò infusibile, quella al sai di fosforo fuse in parte assumendo una tinta grigia e opaca. Alla fiamma Bunsen, nel filo di platino, diede una viva luce di color giallo violaceo.

Mi riservo fare un più accurato studio su questa parte del precipitato dell' idrogeno solforato, che mostra dei caratteri che si allontanano da quelli del gruppo dei metalli insolubili nel solfuro ammonico.

Analisi della sostanza bianca granulosa i separata dalla precedente soluzione.

Questa sostanza come accennai si trovò depositata dopo parecchi mesi nella soluzione cloridrica della parte rossa superficiale alla ganga.

Era una sostanza alterabilissima all' aria e alla luce divenendo per l'azione di questi due agenti gialla e deliquescente; perciò fui costretto mantenerla sempre in ambiente di anidride carbonica secca ove si conservava discretamente. Osservata col microscopio appariva una sostanza amorfa, granulosa.

Col riscaldamento sublimava in parte senza fondersi lasciando un residuo bruno rossastro di ferro. L'acqua che si sprigionava con lo scaldamento aveva reazione acida. Fu trovata solubilissima in acqua, assai meno in alcole e niente quasi nel miscuglio di alcole ed etere.

La soluzione acquosa era acida e alterabilissima all' aria divenendo gialliccia e intorbidandosi, se si scaldava faceva depositare una polvere gialliccia che potei constatare essere acido molibdico.

La soluzione alcoolica scaldata era meno decomponibile e prendeva una tinta bluastra.

La soluzione acquosa conteneva ferro, allo stato ferroso, e molibdeno. Difatti con soluzione d'idrato potassico precipitò in bianco verdastro.

Con il ferrocianuro potassico in rosso bruno (reazione del molideno).

Col ferricianuro potassico precipitò bluastro.

Col cloruro stannoso precipitato e colorazione bluastra.

Col solfocianuro potassico debolissima colorazione rosea.

Col permanganato potassico si aveva decolorazione di questa soluzione.

Coll'acido nitrico colorazione gialla.

Coll'acido solforico nessun mutamento avveniva.

Questi caratteri e quello della colorazione in giallo per azione dell'ossigeno atmosferico, nessun dubbio mi lasciarono sulla esistenza del ferro allo stato ferroso.

Per l'analisi quantitativa di questa sostanza, dopo di averla fatta disseccare alla temperatura ordinaria in ambiente di anidride carbonica, procedetti nel modo seguente.

Gr. 4,7 di sostanza posti in tubo e scaldati a 130⁰ in corrente di CO_2 perdettero gr. 0,855 di acqua ossia gr. 18,1944 $^0/_0$.

Gr. 2 di sostanza sciolti in acqua furono addizionati di un eccesso di solfuro ammonico, in questo modo si ebbe un precipitato di solfuro di ferro, mentre il solfuro di molibdeno rimase nella soluzione che era di colore vermiglio.

Filtrata rapidamente la soluzione potei separare il solfuro di ferro, che fu lavato con acqua solfurea, dal molibdeno.

Il solfuro di ferro sciolto in acido cloridrico e sovrossidato con acido nitrico venne precipitato allo stato d'idrato con l'ammoniaca e dosato allo stato di ossido, così facendo ottenni gr. 0,2022 di Fe_2O_3 corrispondenti a gr. 0,18186 di FeO ossia al 9,093 $^0/_0$ di FeO.

Il molibdeno fu dosato in metà della soluzione solfurea, per il che questa fu addizionata di acido nitrico molto diluito e lasciata in riposo per due giorni onde evitare la formazione di un ipersolfomolibdato di molibdeno; passato questo tempo raccolto su di un filtro tarato, il precipitato bruno avutosi, si lavò con solfuro di carbonio onde sbarazzarlo dallo zolfo precipitatosi, e quindi disseccato fu calcinato in crogiuolo di platino e in ambiente d'idrogeno, finchè non si ebbe più perdita di peso. In questo modo si ottennero gr. 0,787 di bisolfuro di molibdeno in metà della soluzione, ossia in un grammo di sostanza, e riportando a cento si ha:

78,7 di MoS_2 ossia 70,825 di MoO_3.

Riassumendo i risultati di questa analisi si ha in 100 parti di sostanza:

FeO . . .	9,093
MoO_3 . .	70,825
H_2O. . .	18,1914
	98,1094
Perdita. .	1,8906
	100,0000

La perdita di circa due per cento è d'attribuirsi alle numerose manipolazioni di analisi che inevitabilmente si son dovute fare,

non che alla non sicura esattezza del dosaggio del molibdeno allo stato di bisolfuro. — Nè potei fare a meno di scegliere il metodo seguito, avendomi la presenza del ferro impedito di giovarmi di quell'altro abbastanza esatto al nitrato di mercurio, col quale avrei ottenuti numeri abbastanza alti per la precipitazione del ferro contemporaneamente al molibdeno.

Sulla composizione di questo corpo posso subito rilevare che percento di protossido di ferro, triossido di molibdeno e di acqua trovato sta ai rispettivi pesi molecolari nel seguente modo:

$$FeO = 1/8$$
$$MoO_3 = 1/2$$
$$H_2O = 1$$

Da questi dati moltiplicando per 8 i risultati dell'analisi si potrebbe arrivare a stabilire la seguente composizione:

$$FeO \,.\, 4MoO_3 \,.\, 8H_2O$$

questa formola richiederebbe:

FeO . .	9,0909
MoO_3 . .	72,7272
H_2O . .	18,1818
	99,9999

L' esame di queste cifre con quelle trovate all' analisi nessun dubbio lascia che si tratta di un composto della formola suddetta o di una sua multipla. Si tratterebbe quindi di *tetramolibdato ferroso.*

Questo sale, per quanto è a mia conoscenza non è stato fin'oggi preparato e solo Schultze (vedi A. 126, p. 55) ottenne un molibdato ferroso della formola $FeO \,.\, MoO_3$ come pure Gentele (Jour. für prakt. chem. LXXXI, p. 411 e Bull. Soc. chem. 1861, p. 294) fece la preparazione di alcuni molibdati ferrici.

Io seguendo però i metodi di preparazione suggeriti da Schuitze e da Gentele e adoperando sali ferrosi non ho potuto fin' ora riprodurre il sale descritto; nè vi sono riuscito ad averne anche mettendomi nelle quasi identiche condizioni nelle quali l'ottenni.

Palermo. R. Stazione Chimico Agraria.

Azione del cloruro di picrile sull'idrato di idrazina; nota preliminare di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 29 dicembre 1893*).

Considerando la facilità con cui nel cloruro di picrile si può sostituire il suo atomo di cloro con il gruppo ammidico, tanto che facilmente si ottiene la trinitroanilina o picramide per azione della soluzione anche acquosa di ammoniaca, e dall'altra parte tenendo conto della maniera di comportarsi dell'idrazina analoga a quella dell'ammoniaca ho studiato la sua azione sul cloruro di picrile prevedendo che ove avvenisse reazione, si dovesse ottenere un derivato trinitrico della fenilidrazina.

Di questa sono noti i soli derivati mononitrici ottenuti dalle corrispondenti nitroaniline che facilmente si lasciano diazotare.

Nella mia prima esperienza posi a reagire quantità equimolecolari di idrato di idrazina e cloruro di picrile ed ottenni un prodotto molto impuro da cui separai del cloruro di picrile non decomposto, del cloridrato di idrazina ed una tenue quantità di una sostanza fusibile a circa 170° e non contenente cloro.

La presenza di cloruro di picrile non decomposto e la formazione di cloridrato di idrazina indicavano, che le proporzioni da me impiegate non corrispondevano all' andamento della reazione e che era necessaria, affinchè tutto il cloruro di picrile reagisse, una maggiore proporzione di idrato di idrazina che saturasse l' acido cloridrico che si produce nella reazione. Questo non era evidentemente capace di combinarsi con la sostanza fusibile a circa 170° e che presumeva essere trinitrofenilidrazina.

Feci perciò reagire tre molecole di idrato di idrazina con due di trinitroclorobenzene 1, 2, 4, 6 ed ottenni un risultato più soddisfacente, sia per la quantità sia per la purezza del prodotto.

Questo convenientemente depurato nella maniera che in seguito descriverò si fonde a 173° decomponendosi, e come provano le analisi e le sue proprietà è una trinitrofenilidrazina.

La sua costituzione è necessariamente analoga a quella del trinitroclorobenzene 1, 2, 4, 6 da cui deriva e perciò nella trinitrofenilidrazina i gruppi sostituenti occupano i posti 1, 2, 4, 6

$(NH-NH^2 = 1)$ ed è rappresentata dal seguente schema :

$$\begin{array}{c} NH-NH^2 \\ NO^2 \diagup \diagdown NO^2 \\ | \quad\quad | \\ \diagdown \diagup \\ NO^2 \end{array}$$

Essendo invalso l'uso di attribuire al gruppo $-C^6H^2(NO^2)^3$ 2, 4, 6 il nome di picrile potrebbe anche chiamarsi per brevità picrilidrazina.

La reazione che ha luogo fra il cloruro di picrile e l'idrato di idrazina può essere espressa dal'a seguente equazione che riassume esattamente i fatti constatati :

$$3NH^2-NH^2, H^2O + 2C^6H^2(NO^2)^3Cl =$$
$$= 2C^6H^2(NO^2)^6-NH-NH^2 + NH^2-NH^2, 2HCl + 2H^2O .$$

Le condizioni migliori per ottenere questa sostanza sono le seguenti.

Ad una soluzione alcoolica di gr. 3,36 di idrato di potassio disciolto nell'alcool ordinario si aggiungono a caldo a poco a poco gr. 3,9 di solfato di idrazina finamente polverata e si riscalda per qualche minuto; quindi, senza separare il solfato di potassio formatosi, si aggiunge al miscuglio una soluzione pure alcoolica bollente di cloruro di picrile contenente gr. 4,92 di quest' ultima sostanza.

Il volume tótale dell'alcool è bene che non oltrepassi i 200 cc.

È da notarsi anche, che se invece di adoperare alcool ordinario, si impiega alcool concentratissimo (99°,5) la reazione non si compie più regolarmente; poichè si formano rilevanti quantità di picrato di potassio, molti prodotti catramosi e solamonte traccio di trinitrofenilidrazina.

Immediatamente dopo l'aggiunta di cloruro di picrile il liquido assume una colorazione rosso-scura molto intensa.

Si fa bollire a bagno maria con refrigerante a ricadere per circa due ore, trascorse le quali il liquido ancor caldo viene filtrato.

Sul filtro rimane il solfato di potassio misto a piccole quantità di trinitrofenilidrazina che viene separata spossando il liquido con etere acetico, che pe evaporazione fornisce un prodotto abbastanza puro.

La soluzione alcoolica per raffreddamento depone una polvere cristallina bruna che circa dopo 12 ore viene separata dall'alcool, raccolta su filtro e seccata.

La soluzione alcoolica per evaporazione può fornire ancora qualche tenue quantità di picrilidrazina; però non è nè agevole, nè proficuo, separarla dai prodotti secondari della reazione.

Val molto meglio evaporare il tutto a secco a bagno maria, trattare con acqua, separare la parte insolubile, evaporare di nuovo la soluzione acquosa che vantaggiosamente ci fornisce il cloridrato di idrazina formatosi nella reazione.

La polvere bruna cristallina, essiccata, viene polverizzata finamente e posta in digestione per parecchie ore con un po' di etere e quindi lavata ripetutamente con la stessa sostanza.

L'etere si colora in bruno, discioglie i prodotti catramosi che inquinano il prodotto, senza che di questo se ne sciolgano notevoli quantità e lascia una polvere gialla sufficientemente pura.

Questa disciolta in etere acetico bollente fornisce cristalli abbastanza voluminosi che si ottengono perfettamente puri per ripetute cristallizzazioni.

Questi dettero all'analisi i numeri seguenti:

Gr. 0,2289 fornirono CO^2 gr. 0,2473 H^2O gr. 0,045.

Gr. 0,2321 dettero cc. 56,5 di N a mm. 754 ed a t. di 10°.

Gr. 0,1335 dettero cc. 32,5 di N a mm. 762 ed a t. di 13°.

Da cui si ottiene:

	trovato %		calcolato per
	I.	II.	$C^6H^2(NO^2)^3$—NH—NH^2
C	29,46	—	29,62
H	2,18	—	2,05
N	28,91	28,84	28,80

I cristalli si presentano di color bruno, lucenti, con abito prismatico, a sezione romba, terminati da una base inclinata; altre volte in laminette sottili rombe, altre volte a contorno di paral-

lelogramma trasparenti e di color giallo rossastro, otticamente biassiche.

Nelle laminette rombe l' angolo acuto misurato al microscopio fu trovato uguale a circa 78°.

L' estinzione ottica è parallela alle diagonali e dalle laminette esce la bisettrice acuta ottica quasi normale alla lamina.

Nelle laminette in forma di parallelogrammo l' angolo acuto fu trovato uguale a circa 83°.

Su tali lamine l'estinzione è inclinata.

I cristalli dunque con molta probabilità appartengono al sistema monoclino.

Essi fondono a 173° e si decompongono con forte sviluppo gassoso.

La trinitrofenilidrazina è solubile in acido acetico freddo, assai nel caldo da cui si deposita inalterata per raffreddamento, sotto forma di minuti cristallini color castano chiaro. Se però il riscaldamento con acido acetico, anche diluito con acqua per metà, si protrae per qualche minuto onde avere una soluzione completa, i cristallini che in seguito si depositano non hanno più il punto di fusione a 173° ma bensì fondono lentamente a temperatura più elevata. Probabilmente si forma un po' di acetilderivato.

È poco solubile in alcool freddo, mediocremente nel caldo. Pochissimo in etere e benzina sì freddi che bollenti.

L'acqua ne discioglie delle traccie.

È insolubile nella ligroina e nel solfuro di carbonio.

Il suo miglior solvente è l'etere acetico.

Si discioglie nelle soluzioni alcaline con una bella colorazione rossa; sviluppando bollicine gassose anche a freddo con le soluzioni di idrato di sodio e potassio e con l'ammoniaca.

Riduce, sopra tutto a caldo, la soluzione ammoniacale di ossido d'argento ed il liquido di Fehling. La sostanza si decompone con forte sviluppo gassoso.

A causa della colorazione intensa che questi due reattivi assumono in presenza della picrilidrazina non si distingue immediatamente uè precipitazione di argento metallico nè di ossidulo di rame. Lasciando però riposare il liquido per qualche tempo si osservano al fondo dol recipiente i precipitati caratteristici dell'avvenuta riduzione che dopo decantazione del liquido e lavaggio furono identificati per tali.

La trinitrofenilidrazina analogamente alla trinitroanilina non forma sali.

Si combina facilmente all'aldeide benzoica poichè, disciolta nell'acido acetico bollente acquoso al 50 %, per l'aggiunta di aldeide dà immediatamente un precipitato cristallino formato da sottili aghi giallo d'oro fusibili a circa 252°.

A causa delle piccole quantità di picrilidrazina che mi rimaneva non ho preparato di questo composto quantità sufficienti per farne un'analisi.

Fra le altre proprietà che sinora ho notato vi è anche quella di essere una sostanza colorante come facilmente si poteva prevedere, contenendo essa i gruppi nitrici, cromoferi, ed il gruppo NH^2.

Messa infatti in sospensione nell'acqua acidulata di acido acetico colora a caldo la lana e la seta, senza alcun mordente, in un bel color granato. La tinta resiste alla luce ed al lavaggio con sapone a freddo.

Ora sto preparando del materiale sia per ottenere una discreta quantità di picrilidrazina, onde studiarne meglio le proprietà e preparare qualche suo derivato più importante, sia per studiare l'azione dell'idrato di idrazina sulle binitroclorobenzine.

Padova. Laboratorio di Chimica generale. Dicembre 1893.

Ricerche sugli alcaloidi del melagrano. Sulla pseudopelletierina (granatonina);

memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 31 dicembre 1893*).

I.

In una notizia preliminare pubblicata lo scorso anno [1], abbiamo esposto succintamente alcuni fatti intorno alla composizione ed al comportamento di uno degli alcaloidi, che molti anni or sono il chimico francese Tanret scoprì nella corteccia della radice di me-

[1] Vedi questa Gazz. chim. ital. vol. XXII, II, pag. 514.

lagrano e che ebiamò *Pseudopelletierina*. Questo interessante composto, ha la formola :

$$C_9H_{15}NO \quad ,$$

è base terziaria ed il suo jodometilato si scinde per azione degli alcali caustici in dimetilammina ed una sostanza oleosa, che ha la composizione $C_8H_{10}O$ e che dà per ossidazione l' acido fenilgliossilico.

Questi erano i resultati ottenuti l'anno scorso, a cui fanno seguito quelli che ora stiamo esponendo.

Noi sentiamo vivamente l'obbligo di porgere i nostri ringraziamenti alla rinomata casa E. Merck, per la gentilezza con cui volle fornirci il materiale necessario a questa ricerca ; le benemerenze di questa importante fabbrica per il progresso degli studi chimici intorno agli alcaloidi ed ai principi vegetali in genere vanno ognora crescendo e noi siamo ben lieti di cogliere questa occasione per ricordarle qui pubblicamente.

La pseudopelletierina o come noi proponiamo chiamarla, per ragioni che diremo più avanti, la granatonina è con ogni probabilità una chetoammina; non contiene di certo l'ossidrile nè l'ossimetile e si combina invece colla idrossilamina per dare la

Pseudopelletierinossima (Granatoninossima).

Per ottenere questo composto basta riscaldare a b. m. o abbandonare a se stessa per molte ore (48) una soluzione acquosa di pseudopelletierina contenente la quantità necessaria di cloridrato di idrossilammiua e carbonato sodico. Saturando poi il liquido con carbonato potassico ed estraendo con etere, si esporta con questo solvente la ossima cercata , che, essendo poco solubile , si separa durante lo svaporamento dell' etere in cristalli privi di colore. Il prodotto così ottenuto non dette però all' analisi numeri molto esatti ed anche il suo punto di fusione variava nelle singole preparazioni e purificazioni fra 128 e 132^0. Noi abbiamo preferito perciò studiare il suo cloridrato, che si ottiene direttamente operando per esempio nel seguente modo. Sciogliendo gr. 3 di alcaloide in 10 cc. di acqua ed aggiungendo a questa soluzione quella di 6 grammi di cloridrato di idrossilammina e 6 gr. di carbonato sodico

in 20 cc. di acqua, si vanno separando dopo molte ore dei cristalli privi di colore, che dopo due giorni non aumentano più e possono essere tolti dall'acqua madre per decantazione. Siccome non sono solubilissimi nell'acqua, vennero fatti cristallizzare alcune volte da questo solvente. Seccati a 100⁰ non perdono di peso ed hanno la composizione corrispondente alla formola :

$$C_9H_{16}O . HCl.$$

I. 0,2684 gr. di sostanza dettero 0,1859 gr. di AgCl.

II. 0,2036 gr. di sostanza dettero 0,3930 gr. di CO_2 e 0,1582 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_9H_{17}N_2OCl$
	I.	II.	
Cl	17,14	—	17,36
C	—	52,64	52,81
H	—	8,63	8,31

Questo cloridrato si volatilizza senza fondere sopra i 300⁰, nell'acqua è abbastanza solubile ed è insolubile nell'etere.

Trattando la sua soluzione acquosa con la quantità calcolata di soda e poi con un eccesso di carbonato potassico, l'ossima si separa in forma d'una massa bianca, che venne purificata mediante alcune cristallizzazioni dall'etore. Si ottengono così tavolette rombiche, che fondono a 128-129⁰.

0,1640 gr. di sostanza svolsero 23 cc. di azoto misurato a 15⁰ ed a 768 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{16}N_2O$
N	16,87	16,67

L'ossima è solubile nell'acqua, nell'etere poco e segnatamente a caldo, si scioglie pure nel benzolo e nell'acetone, ma non nell'etere petrolico.

Il suo acetato sembra essere un liquido denso.

Azione del bromo sul bromidrato della base.

Il bromidrato di pseudopelletierina è un sale deliquescente; trat-

tandolo in soluzione acquosa o meglio a secco con bromo, si svolge abbondantemente acido bromidrico. Noi abbiamo adoperato un eccesso di bromo operando sul sale secco; finito lo svolgimento gassoso abbiamo eliminato l'alogeno rimasto in più a b. m. Il prodotto della reazione è una massa resinosa rossastra, che diviene tosto bianca e cristallina per trattamento con anidride solforosa. Cristallizzata dall'alcool e poi dall'etere acetico, dà lunghi aghi privi di colore, che fondono a 207°.

La loro composizione corrisponde alla formola:

$$C_9H_{12}BrNO_2 .$$

I. 0,2100 gr. di sostanza dettero 0,3363 gr. di CO_2 e 0,1024 gr. di H_2O.

II. 0,2426 gr. di sostanza dettero 0,1853 gr. di AgBr.

III. 0,2304 gr. di sostanza svolsero 11,2 cc. di azoto, misurati a 13°,2 e 763,7 mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
C	43,67	—	—	43,90
H	5,42	—	—	4,88
Br	—	32,50	—	32,52
N	—	—	5,85	5,69

Questa sostanza si scioglie bene nell'alcool caldo, nell'etere, nell'etere acetico, poco nell'acqua anche bollente. Ha doppio carattere di acido e di base e perciò si scioglie tanto nei carbonati alcalini e nell'ammonica che negli acidi inorganici. Il liquido acquoso, che resta indietro nel trattamento del prodotto greggio con la soluzione di anidride solforosa, contiene perciò sempre quantità più o meno rilevanti del composto bromurato, che si separa per aggiunta di un alcali. La sua soluzione cloridrica dà col cloruro platinico un precipitato giallo.

II. *Granatolina* $C_9H_{17}NO$.

La pseudopelletierina è, come si disse, una chetoammina e perciò può essere trasformata facilmente in un composto biidrogenato,

che ha i caratteri di una alcammina e la composizione di un omologo superiore della *tropina.* E realmente fra questo alcaloide ed il prodotto di prima riduzione della pseudopelletierina esiste, come si vedrà, una così manifesta analogia di comportamento chimico, che deve supporsi causata da una profonda analogia di costituzione.

Noi ci siamo occupati perciò specialmente dello studio dei prodotti di riduzione della pseudopelletierina che sono perfettamente comparabili a quelli della tropina. Però prima di procedere oltre a descrivere i nuovi composti da noi scoperti dobbiamo soffermarci alquanto sopra un argomento delicato e difficile, che si presenta sempre quando si intraprende lo studio di un nuovo gruppo di composti organici: quello della nomenclatura. Il nome dato da Tanret all'alcaloide di cui ci occupiamo non può essere convenientemente mantenuto, esso è troppo lungo, complicato e non si presta per indicare i derivati da noi ottenuti; la necessità di dare un nuovo nome alla sostanza primitiva, per poi modificarlo opportunamente nei suoi singoli derivati si impose nel modo più evidente durante il corso delle nostre esperienze onde evitare una confusione che già accennava a manifestarsi.—Siccome fra gli alcaloidi scoperti dal Tanret nella corteccia del melagrano il nome di pelletierina è già largamente rappresentato dalla pelletierina stessa e dalla isopelletierina, crediamo di rispettare abbastanza i diritti di nomenclatura di chi descrive pel primo una nuova serie di sostanze, lasciando a questi corpi i loro nomi attuali e proponendo di mutare quello della *pseudopelletierina* in GRANATONINA. La desinenza di questo non è scelta a caso, ma è conforme alle proposte del congresso di Ginevra. La terminazione " *on-ina* " sta ad indicare che la nostra sostanza è una chetoammina. Da questa poi abbiamo derivato una serie di corpi, che stanno tra loro nella stessa relazione che passa fra l'acetone (propanone), l'alcool isopropilico (2-propanol), il propilene (propene) ed il propane; perciò crediamo fare cosa utile applicare qui per la prima volta le norme della nuova nomenclatura nella denominazione dei derivati di sostanze di costituzione ancora sconosciuta, designando questi corpi coi seguenti nomi: *granato*LI*na*, *granat*EN*ina e granat*AN*ina.* —Dopo ciò ecco le formole degli alcaloidi in parola, comparati ai corrispondenti derivati della tropina.

Granatolina . .	$C_9H_{17}NO$	Tropina	$C_8H_{15}NO$
Joduro relativo .	$C_9H_{16}NJ . HJ$	Joduro di Ladenburg	$C_8H_{14}NJ.HJ$
Granatenina . .	$C_9H_{15}N$	Tropidina . . .	$C_8H_{13}N$
Granatanina . .	$C_9H_{17}N$	Idrotropidina . .	$C_8H_{15}N$
Norgranatanina .	$C_8H_{15}N$ (?)	Noridrotropidina .	$C_7H_{13}N$

Tutti questi corpi si ottengono per successiva riduzione della granatonina per lo più con rendimenti assai soddisfacenti.

Noi abbiamo impiegato prima di tutto l' amalgama di sodio in soluzione alcalina; in questo modo si forma la granatolina, che si ottiene però molto meglio per riduzione con alcool e sodio.

Trattando la soluzione acquosa dell' alcaloide con amalgama al 8 per cento a freddo, si vede separarsi dal liquido una polvere bianca; dopo un paio di giorni si filtra; il composto solido, che si forma però in assai piccola quantità, cristallizzato dall' alcool dà aghi lunghi senza colore, che fondono fra i 240 e 260°. — Il prodotto principale della reazione si trova invece nel liquido acquoso; per ottenerlo si satura questo con carbonato potassico e si estrae ripetutamente con etere esente di alcool. L' estratto dà per svaporamento un liquido oleoso, che poi si solidifica. Per purificarlo lo si fa cristallizzare dall' etere petrolico. Si presenta in cristalli raggruppati a penna, che fondono a 100°.

L'analisi conduce alla suindicata formola:

$$C_9H_{17}NO \ .$$

0,1804 gr. di sostanza dettero 0,4603 gr. di CO_2 e 0,1821 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}NO$
C	69,58	69,68
H	11,21	10,96

Come si è detto, la preparazione della granatolina riesce assai meglio impiegando come agente riduttore il sodio sulla soluzione alcoolica dell'alcaloide primitivo. La granatolina che ha servito a tutte le nostre esperienze venne preparata in questo modo.

10 gr. di gratatonina sciolti in 200 cc. di alcool assoluto vengono saturati prima a freddo, poi bollendo a ricadere in bagno a olio, con sodio tagliato in piccole piastre. Quando il metallo non viene ulteriormente intaccato, si tratta la massa con acqua e si distilla tutto l'alcool.

Il distillato acidificato con acido cloridrico, dà per svaporamento un piccolo residuo, che si riunisce al liquido alcalino rimasto indietro.

Si estrae quindi tutto con etere e si riprende la base con acido cloridrico. Dal cloridrato, ottenuto per svaporamento, si libera l'alcaloide con potassa per estrarlo nuovamente con etere, impiegando però questa volta un etere esente di alcool, perchè altrimenti quest' ultimo impedirebbe la cristallizzazione del prodotto. La soluzione eterea, seccata su potassa fusa, dà per svaporamento di ettamente la granatolina solida e così pura, che basta una sola cristallizzazione dall' etere petrolico per ottenere numeri esatti all' analisi. Aanche preparata in questo modo essa fonde a 100°; a 761 mm. ha punto di ebollizione a 251°. Il rendimento è teoretico.

L'analisi dette i seguenti numeri, che concordano perfettamente con quelli già riportati ed ottenuti col prodotto della riduzione coll'amalgama di sodio.

0,2210 gr. di materia dettero 0,4763 gr. di CO_2 e 0,1858 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}NO$
C	69,76	69,68
H	11,09	10,96

Si fece anche una determinazione del peso molecolare per confermare la formola. In soluzione acquosa si ebbero col metodo Raoult-Beckmann i seguenti numeri :

		peso molecolare	
concentrazione	abbassamento	trovato	calcolato
1,77	0°,220	152	155

La granatolina cristallizza dall'etere petrolico per lo più in aggregati formati a spina di pesce, privi di colore; è solubile nel-

l'etere ordinario, nell'alcool e nell'acqua. La sua soluzione acquosa è fortemente alcalina.

Il *cloridrato* è deliquescente e dà prontamente col cloruro d'oro il *cloroaurato* $C_9H_{17}NO \cdot HAuCl_4$, un precipitato giallo, che cristallizza dall' acqua in aghi giallo dorati. Fondono, previo rammollimento, a 213°. Le seguenti analisi vennero eseguite in parte con un prodotto (I. e II.) proveniente dalla riduzione della granatonina coll'amalgama di sodio.

I. 0,2640 gr. di sostanza dettero 0,2117 gr. di CO_2 e 0,0915 gr. di H_2O.
II. 0,2992 gr. di sostanza dettero 0,1186 gr. di oro.
III. 0,2840 gr. di sostanza dettero 0,1130 gr. di oro.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_9H_{18}NOAuCl$
	I.	II.	III.	
C	21,87	—	—	21,86
H	3,85	—	—	3,64
Au	—	39,63	39,79	39,83

Il cloroaurato meno puro fonde talvolta a 203°.

Jodometilato, $C_9H_{17}NO \cdot CH_3J$. — La granatolina reagisce energicamente col joduro di metile; per evitare un'azione troppo viva conviene operare su piccole quantità oppure diluire con alcool metilico. Operando con 1 gr. di base si può tralasciare l'impiego di un solvente; l'alcaloide si scioglie da principio nel joduro di metile e poi, anche raffreddando esternamente il palloncino, un lieve scoppiettio annuncia che la reazione è avvenuta. Si ritrova nel matracciotto una polvere bianca, che cristallizza dall'acqua, in cui non è molto solubile, in cristalli di apparenza cubica, privi di colore, che fondono a 307°.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla formola :

$$C_9H_{17}NO \cdot CH_3J \ .$$

I. 0,2426 gr. di sostanza dettero 0,3608 gr. di CO_2 e 0,1533 gr. di H_2O.
II. 0,2536 gr. di sostanza dettero 0,1969 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{10}H_{20}NOJ$
C	40,56	—	40,40
H	7,02	—	6,73
J	—	42,96	42,76

Il jodometilato di granatolina ha un comportamento assai diverso da quella della granatonina; mentre quest'ultimo si scompone con gli alcali con la massima facilità, dando dimetilammina ed una sostanza non azotata di natura chetonica od aldeidica, il primo resiste agli alcali acquosi e dà per distillazione con potassa solida una base oleosa, che in parte è certamente la granatolina ripristinata. Almeno trattando il distillato, la parte oleosa, nuovamente con joduro metilico si riottenne un jodometilato della stessa composizione di quello da cui s'era partiti, che fondeva a 304°.

I. 0,2483 gr. di sostanza dettero 0,3655 gr. di CO_2 e 0,1532 gr. di H_2O.

II. 0,2576 gr. di materia dettero 0,2053 gr. di AgJ.

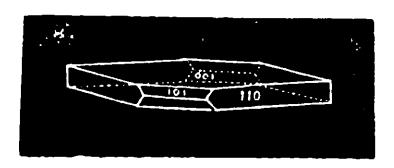
In 100 parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per la formola $C_1H_{20}NOJ$
C	40,47	—	40,40
H	6,85	—	6,73
J	—	43,07	42,76

L'identità dei due prodotti venne confermata con tutta certezza dalle misure cristallografiche del nostro amico, il Prof. G. B. Negri di Genova. Dobbiamo alla sua gentilezza i seguenti dati sulla forma cristallina del jodometilato di granatolina.

Sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 0,9137 : 1 : 1,4007.$$

Forme osservate : (001) , (110) , (101).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
101 : 001	56°,50′— 56°,56′	56°,53′	*	2
110 : $1\bar{1}0$	84 ,30 — 8[illegible] ,10	84 ,50	*	4
101 : $10\bar{1}$	—	66 ,04	66°,14′	1
110 : 101	—	51 ,29	51 ,48	1
110 : 001	89 ,57 — 90 ,08	90 ,02 ½	90 ,00	2

Cristalli ottenuti dall'acqua, estremamente piccoli, senza colore, trasparenti, generalmente laminari secondo (001) ed allungati alquanto parallelamente all'asse *y*. Le facce di tutte le forme riflettono immagini semplici, alquanto diffuse. Spesso i cristallini sono raggruppati in posiziono prossimamente parallela.

Queste misure furono eseguite coi cristalli del jodometilato ripristinato; un campione di quello primitivo, che il Prof. Negri volle gentilmente esaminare per stabilire l'identità dei due prodotti, gli ha dato i seguenti resultati : Cristallini microscopici generalmente opachi; bianchi e di abito variabile, fra cui si riscontrano laminette senza colore e trasparenti. Dall'esame microscopico di tali lamine risulta evidente l'identità dei due campioni. Assumendo come 001 la faccia, secondo cui i cristallini sono laminari, essi vengono limitati rispettivamente dagli spigoli :

$$[(001):(110)] \ , \ [(100):(001)].$$

Le misure degli angoli piani dettero :

$$[110:001]:[\bar{1}10:001] = 84°,40′ \quad 4\ n$$
$$[100:001]:[110:001] = 137°,00′ \quad 4\ „$$

da quali si ha quale media definitiva :

$$[110:001]:[\bar{1}10:001] = 85°,20′ \ ,$$

valore che differisce di poco da quello del corrispondente angolo omologo misurato sui cristalli dell'altro campione :

84°,50′.

Notasi inoltre sopra (001) estinzione retta ed attraverso l'ultima faccia l' uscita dei due assi ottici. Anche in questi cristalli come nei precedenti, il piano degli assi ottici è parallelo a (010).

Benzoilgranatolina, $C_9H_{16}NO \,.\, C_7H_5O$. — La granatolina non si combina più colla idrossilammina, essa contiene un ossidrile alcoolico come la tropina e può eterificarsi con gli acidi, come fa quest' ultima e formare così una doppia serie di sali. Ma mentre le tropeïne di Ladenburg [1] si ottengono facilmente, l' eterificazione della granatolina con gli acidi organici è stentata. Noi abbiamo per esempio cercato invano di prepararne il derivato salicilico per svaporamento con quest' acido in presenza di acido cloridrico. Il composto benzoilico si forma invece in modo sicuro, ma assai incompletamente col metodo di Baumann. La preparazione venne eseguita sciogliendo 1 gr. di granatolina in liscivia di soda al 10 per cento ed agitando il liquido con un eccesso di cloruro di benzoile. La materia oleosa, che rimane in piccola quantità indisciolta dopo la completa saponificazione del cloruro, viene tosto estratta con etere, ma la soluzione alcalina contiene inalterata gran parte dell' alcaloide impiegato, che a sua volta conviene riestrarlo con etere, aggiungendo altra potassa fino a spostamento e trattarlo nuovamente col cloruro benzoilico. In questo modo ripetendo alcune volte il processo si ottiene, per svaporamento della sua soluzione eterea, il derivato benzoilico, che non è naturalmente scevro del composto primitivo. Per eliminare del tutto quest' ultimo si agita l'etere benzoico greggio con acqua, in cui è quasi insolubile, e si estrae nuovamente l' emulsione con etere, che non esporta quasi punto la granatolina perchè solubilissima nell' acqua. Con questo trattamento, che può essere ripetuto, ottiensi un liquido denso, che abbiamo analizzato in forma di cloroplatinato. La sua soluzione cloridrica non dà con cloruro d'oro un bel sale, col cloruro platinico si ottiene invece un precipitato cristallino d' un giallo molto pallido. Noi l'abbiamo analizzato direttamente, perchè temevamo che cristallizzandolo, l' etere benzoico dell' alcaloide subisse saponificazione.

L'analisi rende assai probabile la composizione :

$$(C_9H_{16}N \,.\, C_7H_5O_2)_2 \,.\, H_2PtCl_6 \,.$$

[1] Liebig's Annalen der Chemie, vol. 217, pag. 82.

0,2846 gr. di materia, seccata nel vuoto, dettero 0,0576 gr. di platino.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{16}N . C_7H_5O_2)_2 . H_2PtCl_6$
Pt	20,24	20,96

Joduro di granatolile, $C_9H_{16}NJ . HJ$; questo sale può considerarsi come jodidrato del joduro di granatolile, cioè dell'etere dell'alcool granatolina coll'acido jodidrico:

$$C_9H_{16}N . OH + 2HJ = H_2O + C_9H_{16}NJ . HJ.$$

Esso corrisponde perfettamente al joduro che Ladenburg ottenne per azione dell'acido jodidrico sulla tropina.

Noi abbiamo avuto il composto $C_9H_{17}NJ_2$ quale prodotto secondario nel trattamento della granatolina con acido jodidrico, di cui parleremo nel prossimo capitolo. La sua formazione non avviene costantemente o almeno noi non abbiamo potuto trovare le condizioni per ottenerlo con sicurezza. Siccome però a noi premeva più la granatenina che questo jodidrato, così non abbiamo voluto spendere molto tempo nella ricerca del modo migliore onde ottenerlo.

Esso si presenta in cristalli bianchi, disposti a penna, poco solubili nell'acqua fredda e nell'alcool; si ottengono bene dall'acqua bollente per raffreddamento. In questo modo abbiamo purificato il composto, che fonde con annerimento e sviluppo gassoso a 200°.

L'analisi conduce alla suindicata formola:

I. 0,2894 gr. di sostanza dettero 0,2910 gr. di CO_2 e 0,1187 gr. di H_2O.

II. 0,1736 gr. di sostanza dettero 0,2064 gr. di AgJ.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_{17}NJ_2$
	I.	II.	
C	27,42	—	27,48
H	4,55	—	4,32
J	—	64,25	64,63

Alla luce è alterabile. La potassa lo scompone prontamente dando *granatenina*:

$$C_9H_{17}NJ—2HJ = C_9H_{15}N .$$

Evidentemente la facilità con cui questo etere perde l'acido jodidrico è causa dell'incertezza nella sua preparazione.

III. *Granatenina* $C_9H_{15}N$.

La trasformazione della granatolina in granatenina è perfettamente parallela a quella della tropina in tropidina e consiste nella mediata eliminazione di una molecola di acqua per mezzo dell'acido jodidrico:

$$C_9H_{17}NO-H_2O = C_9H_{15}N \,.$$

Per operare questo passaggio bisogna evitare che l'acido jodidrico agisca come riducente, esso deve invece soltanto eterificare l'ossidrile alcoolico, producendo un joduro, che ha poi grande tendenza a perdere spontaneamente una molecola d'acido jodidrico e dare il composto non saturo, la granatenina. La reazione si compie con rendimenti quasi teorici scaldando la granatolina con acido jodidrico (127°) e fosforo a 140°, per molte ore, in tubo chiuso. La temperatura e la durata del riscaldamento sono di grande importanza per la buona riuscita dell'operazione. Scaldando meno, a 130° per esempio, e non prolungando il riscaldamento sufficientemente la trasformazione resta incompleta. Noi abbiamo scaldato per 15 ore a 140°, 5 gr. di granatolina per volta con 1 gr. di fosforo rosso e 15 cc. di acido jodidrico della consueta concentrazione. Aprendo i tubi non c'è naturalmente sviluppo di gaz; il loro contenuto è un liquido senza colore, che tosto si diluisce con acqua per filtrarlo dal fosforo rimasto in eccesso. Aggiungendo dell'altra acqua, p. es. 150 cc. per ogni tubo, avviene un intorbidamento e qualche volta, dopo prolungato riposo, a questo fa seguito la separazione dei cristalli già menzionati del bijoduro $C_9H_{17}NJ_2$. Noi per lo più, senza tener conto di questi abbiamo trattato subito il liquido con un eccesso di potassa ed indi estratto con etere il nuovo alcaloide. Questo venne da prima seccato con potassa fusa nella sua soluzione eterea e, dopo lo svaporamento del solvente, distillato col termometro. Se l'operazione venne ben condotto tutto il prodotto passa entro due gradi, cioè fra 185 e 187°. Il punto di ebollizione della granatenina a 751 mm. è a 186°. — Il rendimento è buono, da 5 gr. di granatolina si ebbero in media fra i

4 e 5 gr. di prodotto. La base è un liquido alquanto viscoso, di un odore debole ma poco aggradevole.

La sua formola venne dedotta dalle analisi del cloroaurato e del jodometilato.

Il *cloroaurato*, $C_9H_{15}N \cdot HAuCl_4$, si ottiene in forma di precipitato giallo, cristallino; esso venne cristallizzato ripetutamente dall'acido cloridrico diluito. Si ottengono così cristallini arborescenti, che fondono con decomposizione a 220°.

L'analisi dette i numeri seguenti :

I. 0,2946 gr. di sostanza diedero 9,2422 gr. di CO_2 e 0,0946 gr. di H_2O.

II. 0,2828 gr. di materia diedero 0,1164 gr. di oro.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_9H_{16}NAuCl_4$
	I.	II.	
C	22,42	—	22,69
H	3,57	—	3,36
Au	—	41,16	41,22

Il *jodometilato*, $C_9H_{15}N \cdot CH_3J$, si ottiene direttamente con facilità e reazione vivissima, tanto che anche in questo caso conviene operare su piccole quantità (1 gr. di base per volta) oppure diluire il joduro di metile col doppio volume d'alcool metilico o di etere. Il jodometilato, che così si forma, è una polvere bianca che si può fare cristallizzare dall'acqua o dall'alcool acquoso. Si ottengono cubetti privi di colore, che a 315° non fondono ancora.

L'analisi dette numeri conformi alla suindicata formola :

I. 0,2454 gr. di materia dettero 0,3876 gr. di CO_2 e 0,1459 gr. di H_2O.

II. 0,2908 gr. di materia dettero 0,2447 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{18}NJ$
	I.	II.	
C	43,07	—	43,01
H	6,60	—	6,45
J	—	45,47	45,52

Il jodometilato di granatenina ha un comportamento chimico,

quando lo si scomponga con gli alcali, che ricorda molto da vicino, quello del *jodometilato di tropidina.* È noto che Ladenburg ([1]) distillando questo sale con potassa solida ottenne principalmente la *dimetilammina* ed il cosidetto *tropilene* $C_7H_{10}O$, che più tardi G. Merliug ([2]) riconobbe essere assai probabilmente l'*aldeide tetraidrobenzoica.* Nello stesso tempo quest'ultimo autore dimostrò che la scissione osservata dal Ladenburg non è immediata, che i due prodotti accennati provengono dalla ulteriore scomposizione della β-metiltropidina, la quale a sua volta prende origine del suo isomero l'α-metiltropidina. Questa base è finalmente il prodotto, che direttamente si forma distillando l'idrato di tropidinmetilammonio.

Nel caso nostro la cosa procede un po' diversamente, perchè sembra non si formi una base corrispondente alla α-metiltropidina di Merling; almeno noi non abbiamo potuto ottenere un tale prodotto ed abbiamo invece avuto sempre direttamente il composto analogo od anzi, per essere più esatti, analogo ed omologo alla β-metiltropidina. All'infuori di questa differenza, certo molto importante, l'analogia di comportamento fra le nostre basi e quelle studiate dal Ladenburg e da Merling è perfetta. Diremo ancora che noi non abbiamo notato nessuna differenza di qualche rilievo nella natura dei prodotti ottenuti, sia distillando direttamente il jodometilato di granatenina con potassa solida, che scomponendo il corrispondente idrato, preparato dal joduro coll'ossido d'argento. In entrambi i casi si forma un alcaloide oleoso, che, massime per ebollizione della sua soluzione cloridrica, si scompone segnatamente in *dimetilammina* ed un olio ossigenato ma scevro d'azoto, di natura chetonica od aldeidica, omologo superiore al tropilene, della formola $C_8H_{12}O$. Per la sorprendente corrispondenza che si riscontra fra le metamorfosi da noi studiate e quelle descritte dal Merling, noi non dubitiamo che anche il nostro prodotto sarà una *aldeide* e proponiamo perciò di chiamarlo: *granatal.*

La scomposizione del jodometilato di granatenina con potassa avviene in modo assai netto, senza resinificazione e senza sviluppo di gaz. Noi abbiamo impastato il joduro con un eccesso di potassa polverizzata e qualche goccia di acqua, e scaldato il miscuglio in

([1]) Vedi: Liebig's Annalen der Chemie vol. 217, pag. 135.
([2]) Vedi: Berichte vol. 21, pag. 3108 e seguenti.

una storta di vetro di Boemia, in un bagno di lega da saldare: al recipiente collettore tubulato era aggiunto un tubo ricurvo contenente acido cloridrico diluito. Da principio la massa schiumeggia e poi distilla tranquillamente e lentamente, assieme all'acqua, un liquido alquanto vischioso di forte odore basico. Questo venne separato dall'acqua per estrazione con etere, seccato con carbonato potassico anidro e distillato. Il punto di ebollizione non è molto costante giacchè il liquido incomincia a bollire verso i 208° ed il termometro sale in modo regolarmente continuo fino a 220°, in modo che la massima parte del prodotto distilla fra 210 e 220°. Per ultimo la temperatura s'eleva fino a 250°, e nel palloncino resta indietro un olio giallo assai vischioso. Ripetendo la distillazione si osserva lo stesso andamento e rimane sempre nel pallone il residuo giallo. Non potemmo osservare quel salto spontaneo di temperatura di cui parla il Merling (da 150 a 190°), che segna la trasformazione della α-metiltropidina nel suo isomero, invece la nostra base corrispondente per le sue proprietà assai bene alla β-metiltropidina. Anche Merling dice che nella distillazione della sua base rimane sempre indietro un residuo vischioso; egli ebbe per la β-metiltropidina un punto di ebollizione migliore assai del nostro; 204-205°, ma ciò dipende nel nostro caso forse dalla piccola quantità di materia su cui sperimentammo od anche da una maggiore tendenza del nostro alcaloide a scomporsi (per formare il liquido vischioso) durante la distillazione.

Vogliamo qui aggiungere subito, che gli stessi fenomeni si osservano anche distillando il prodotto proveniente della scomposizione dell' idrato ottenuto dal nostro jodometilato coll' ossido di argento. La trasformazione dell' joduro in idrato venne fatta nel modo ordinario e la soluzione di quest' ultimo può concentrarsi a b. m. senza notevole alterazione; il residuo vischioso venne distillato lentamente in una stortina e si ottenne un prodotto del tutto identico a quello già descritto. Separato l'alcaloide dall' acqua e seccato, passa fra 210 e 220°, come quello proveniente dalla scomposizione del joduro con potassa, lasciando indietro il solito residuo giallo. Anche in questo modo dunque non è stato possibile osservare nulla che accennasse ad una trasformazione simile a quella di cui parla il Merling. Un alcaloide corrispondente alla α-metiltropidina non si forma dal jodometilato di granatenina o almeno

esso deve essere tanto poco stabile da non potere essere ottenuto.

La base che bolle fra 210 e 220° ha invece, come s' è detto, una grande somiglianza colla β-metiltropidina; come questo alcaloide la nostra base non precipita dalla soluzione cloridrica col cloruro platinico e dà, similmente ad essa, col cloruro d'oro un precipitato cristallino, che si scompone tentando di purificarlo. Anche il picrato, oleoso, si scompone facilmente.

Col joduro metilico si combina con energia; la reazione venne eseguita sciogliendo la base (210-220°) nel doppio volume d'alcool metilico ed aggiungendo joduro di metile in eccesso. Dopo poco tempo si separò un composto cristallino, la di cui quantità s' accrebbe per riscaldamento a 50°. Il jodometilato, così ottenuto, però non è per la massima parte che il *joduro di tetrametilammonio*, mentre rimangono in soluzione altri prodotti, che non abbiamo studiato. Lo stesso comportamento è stato osservato da Merling per la β-metiltropina.

Il fatto più saliente e quello che ci determina ad assegnare al nostro alcaloide il nome e la formola di una *metilgranatenina*

$$C_9H_{14}NCH_3 = C_8H_{11}N(CH_3)_2 ,$$

formatasi dal jodometilato di granatenina per la seguente reazione:

$$C_9H_{15}N . CH_3J + KOH = KJ + H_2O + C_9H_{14}NCH_3,$$

sebbene non ci sia stato possibile d' analizzare nè la base libera, nè i suoi sali, è quello della scomposizione che esso subisce, anche spontaneamente, in soluzione cloridrica, scomposizione che è perfettamente parallela a quella della β-metiltropidina.

Sciogliendo la metilgranatenina nell'acido cloridrico, rimangono sempre indisciolte alcune gocciette d'odore aromatico, che s'avverte bene dopo scomparso quello della base; alle volte accade, massime se l' acido era un po' troppo concentrato, che dopo qualche ora queste goccie oleose vadano spontaneamente aumentando. La separazione di questo liquido, che è il *granatal*, diviene poi copiosa bollendo la soluzione a ricadere. Questa scomposizione non ha luogo però soltanto in soluzione cloridrica, essa si effettua, evidentemente per la presenza di umidità, anche conservando a lungo la metilgranatenina non perfettamente secca in tubetto chiuso e così pure

nella distillazione e nel trattamento della base con joduro di metile.

Per studiare debitamente questa interessante reazione noi abbiamo bollito a ricadere la soluzione cloridrica de la metilgranatenina fino che l'olio non sembrava aumentare in quantità; distillando poi in corrente di vapore acqueo, il nuovo composto passa con gran facilità e lo si può separare agevolmente dall'acqua raccoltasi nello stillato, in cui è insolubilo, per estrazione non etere.

Seccata la soluzione eterea e svaporato il solvente, l'olio, che resta indietro, venne distillato col termòmetro. L'ebollizione incomincia a 198^0 e si protrae fino alla temperatura di 205^0, ma la massima parte del prodotto passa a 200-201^0 alla pressione di 758 mm., che noi consideriamo quale punto d'ebollizione del *granatal*. Il tropilene bolle a 186-188^0.

Le analisi non ci dettero risultati molto esatti, tuttavia noi non dubitiamo un istante, che la formola di questo interessante composto debba essere

$$C_8H_{12}O ,$$

perchè essa viene confermata, oltrechè dalla analogia col tropilene $C_7H_{10}O$, massime dalle analisi del suo bibromuro $C_8H_{12}OBr_2$.

I. 0,1406 gr. di sostanza dettero 0,3950 gr. di CO_2 e 0,1231 gr. di H_2O.

II. 0,1417 gr. di sostanza dettero 0,3984 gr. di CO_2 e 0,1249 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_{12}O$
	I.	II.	
C	76,62	76,68	76,41
H	9,72	9,78	9,67

Il granatale è un liquido mobile, di odore aromatico che ricorda in principio la trementina, poco solubile nell'acqua, solubile invece negli altri solventi consueti; esso riduce la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento formando lo specchio; colla fenilidrazina dà in soluzione acetica un idrazone oleoso, denso, molto alterabile. Nella soluzione di bisolfito sodico si scioglie; noi non abbiamo potuto ottenere però un composto cristallino come l'ebbe il Merling col tropilene, forse il composto bisolfitico del granatale è

troppo solubile, anche nella soluzione concentrata di disolfito, per prepararsi; iu ogni modo il granatale si combina col bisolfito e può essere riottenuto dalla soluzione per aggiunta di carbonato sodico.

Il *bibromuro di granatale*, $C_8H_{12}O . Br_2$, si ottiene trattando con bromo la soluzione eterea di granatal, raffreddata a zero, fino a che l' alogeno non è più assorbito; avviene tosto la separazione del nuovo prodotto in forma di aghetti, che si filtrano dall' etere e si seccano rapidamente nel vuoto. Cristallizzato dall' etere petrolico si presenta in aghi senza colore nè odore che fondono a 100°.

La sua composizione prova anche quella dell' aldeide primitiva.

I. 0,2172 gr. di sostanza dettero 0,2692 gr. di CO_2 e 0,0874 gr. di H_2O.

II. 0,1712 gr. di sostanza dettero 0,2265 gr. di AgBr.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_{12}OBr_2$
	I.	II.	
C	33,80	—	33,80
H	4,47	—	4,22
Br	—	56,29	56,34

Il liquido acido che resta indietro nella distillazione del granatale con vapore acqueo, contiene il cloridrato di *dimetilammina;* oltre a questa base ve n' è però in soluzione un' altra, che può derivare da una secondaria scomposizione della metilgranatenina o forse provenire da qualche prodotto che accompagnava quest'ultima. Svaporando la soluzione cloridrica rimase un residuo salino, cho avea ancora l'odore di granatale e per cui venne nuovamente ripreso con acido cloridrico e bollito a ricadere onde compiere la scissione di una piccola parte di metilgranatenina rimasta ancora inalterata. Dopo eliminato il granatale, il liquido acido venne reso fortemente alcalino con potassa e distillato frazionatamente raccogliendo i vapori in acido cloridrico diluito. Nelle prime porzioni predomina la dimetilammina ed il liquido resta limpido, poi passa assieme a questa un'altra base e contemporaneamente anche qualche goccia di granatale, che resta naturalmente indisciolto.

Precipitando frazionatamente questi singoli distillati, dopo conveniente concentrazione, col cloruro di platino, si ebbe il seguente risultato: la prima porzione dette subito un cloroplatinato, che dopo essere stato cristallizzato fondeva a 211° ed aveva la composizione del cloroplatinato di dimetilammina:

0,2166 gr. del sale dettero 0,0838 di platino.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $[(CH_3)_2HN)_2 . H_2PtCl_6$
Pt	38,91	38,91

La seconda frazione invece dette direttamente un cloroplatinato contenente soltanto 27,65 per cento di platino, che fondeva a 185°; dalle acque madri di questo si separarono per concentrazione sull'acido solforico, dei cristalli che erano nuovamente cloroplatinato di dimetilammina, fondente a 211°.

0,3140 gr. del sale, proveniente dalla seconda frazione, dettero 0,1222 gr. di platino.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_2H_7N)_2 . H_2PtCl_6$
Pt	38,91	38,91

Queste esperienze dimostrano che la metilgranatenina si scinde per azione dell'acqua in presenza di acido cloridrico principalmente secondo la seguente uguaglianza:

$$C_8H_{11}N(CH_3)_2 + H_2O = C_8H_{12}O + N(CH_3)_2H \ .$$

La formola che noi attribuiamo alla metilgranatenina apparisce perciò sufficientemente giustificata.

IV. *Granatanina* $C_9H_{17}N$.

La granatenina, che contiene evidentemente un doppio legame, non si idrogena ulteriormente nè per azione dell'alcool e sodio, nè dello stagno ed acido cloridrico. La riduzione si effettua invece coll'acido jodidrico e fosforo scaldando a 240° in tubo chiuso; contemporaneamente a questa, avviene però, in seconda linea, un'altra reazione, per cui si forma in piccola quantità una base, che con-

tiène un metile di meno della granatanina e che sarà certo base secondaria. Quest'ultimo alcaloide, che ha bisogno ancora di studio ulteriore, corrisponde alla noridrotropidina di Ladenburg e noi lo chiameremo *norgranatanina*,

Riscaldando 2 gr. di granatenina con 1 gr. di fosforo rosso e 10 cc. di acido jodidrico della consueta concentrazione (p. eb. 127°) per 8 fino a 12 ore a 240° in tubo chiuso, la reazione si compie in modo soddisfacente, restando però sempre una certa quantità di granatenina inalterata. Nei tubi c'è naturalmente forte pressione; il prodotto proveniente da 10 gr. di base (5 tubi) venne trattato nel seguente modo.

Il liquido lievemente colorato in giallo e limpido, si intorbida alquanto per aggiunta d'acqua; distillando in corrente di vapore passa in piccola quantità *joduro metilico*, che venne riconosciuto colla reazione di Zeisel. Trattando poi con potassa in eccesso e distillando nuovamente, passano i nuovi alcaloidi in forma di un liquido oleoso, di un odore speciale e poco aggradevole; la soluzione, che resta indietro, è limpida ed assai poco colorata. Il distillato venne saturato con potassa ed estratto con etere e la soluzione eterea delle basi, seccata accuratamente con potassa in bastoncini, venne trattata in conveniente concentrazione con anidride carbonica secca. In questo modo si elimina la base secondaria, la norgranatanina, che forma facilmente un carbamato, il quale si separa in cristalli privi di colore aderenti alle pareti del vaso. Quando questi non aumentano più si filtra e si distilla la soluzione eterea. Il residuo è un miscuglio di granatenina inalterata e di granatanina; per separarle, oltre alla differenza nel punto d'ebollizione, che non è molto rilevante, giova segnatamente il fatto, che la granatanina è solida e fonde a 50°.

Distillando frazionatamente il miscuglio, incomincia a passare a 186° (punto di ebollizione della granatenina) una prima frazione. che si raccoglie fino a 190°, la quale resta liquida anche immergendola nel ghiaccio; la seconda 190–191° è inconcludente per quantità e si solidifica parzialmente a 0°; la terza 191-193°, che è la maggiore, e l'ultima parte che passa fino a 195°, si solidificano già nel tubo del rifrigerante. Queste porzioni, dopo essere state spremuta fra carta da filtro, passano costantemente a 192-193° alla pressione di 763 mm., che è il punto di ebollizione della gra-

natanina. Il distillato si solidifica prontamente in una massa di aspetto simile alla canfora e fonde a 49-50°.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla suindicata formola:

$$C_9H_{17}N ,$$

che viene confermata anche dalle analisi del cloroaurato.

0,1558 gr. di sostanza dettero 0,4416 gr. di CO_2 e 0,1712 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}N$
C	77,30	77,70
H	12,21	12,23

La granatanina ha un odore penetrante, che ricorda quello della conina, è solubile nell'acqua a cui comunica forte azione alcalina, si scioglie pure facilmente nell'alcool, nell'etere, nella ligroina e nel benzolo.

Il *cloroaurato,* $C_9H_{17}N . HAuCl_4$, cristallizza dall'acqua, in cui è assai meno solubile dei corrispondenti sali di granatenina e di norgranatanina, formando aghi raggruppati a penna, di colore giallo pallido, che fondono a 220°.

0,3050 gr. di sostanza dettero 0,2526 gr. di CO_2 e 0,1162 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}N . HAuCl_5$
C	22,59	22,58
H	4,23	3,76

Lo stesso sale si ottiene, appunto per la sua poca solubilità nell'acqua, anche trattando direttamente il miscuglio greggio di tutte tre le basi, in soluzione cloridrica col cloruro d'oro. Il primo saggio fatto sul prodotto ottenuto per distillazione con potassa del liquido tolto dai tubi, dette un cloroaurato, che dopo alcune cristallizzazioni dall'acqua bollente, aveva già la composizione del sale di granatanina.

I. 0,3003 gr. di questo cloroaurato, dettero 0,2496 gr. di CO_2 e 0,1065 gr. di H_2O.

II. 0,3616 gr. dello stesso sale, diedero 0,1480 gr. d'oro.

In 100 qarti :

	trovato		calcolato per $C_9H_{17}N . HAuCl_4$
	I.	II.	
C	22,66	—	22,58
H	3,94	—	3,76
Au	—	40,93	41,03

Le frazioni che bollono fra 186 e 192° e che non solidificano completamente possono essere impiegate nelle successive riduzioni.

La *norgranatanina*, $C_8H_{15}N$, che si ottiene, come s'è detto, in forma di carbamato, e che per questa sua proprietà di combinarsi coll'acido carbonico può essere facilmente separata dalla granatanina e dalla granatenina rimasta inalterata, si forma in piccola quantità : da 10 gr. di granatenina non ebbimo, operando nelle condizioni descritte, che 1 $^1/_2$ gr. di carbamato.

Noi non abbiamo studiato finora che il *cloroaurato* di questo interessante alcaloide, il quale cloroaurato è sufficiente per stabilire la formola della nuova base. — Sciogliendo il carbonato suddetto nell'acido cloridrico diluito ed aggiungendo cloruro d'oro, si ottiene un precipitato giallo, che cristallizza dall'acqua, in cui è facilmente solubile, in pagliette di colore giallo, che fondono a 225°.

L'analisi dette numeri conformi alla formola :

$$C_8H_{15}N . HAuCl_4 .$$

I. 0,3416 gr. di sostanza dettero 0,2576 gr. di CO_2 e 0,1198 gr. di H_2O.

II. 0,3025 gr. di sostanza dettero 0,2307 gr. di CO_2 e 0,0995 gr. di H_2O.

III. 0,2366 gr. di materia dettero 0,1002 gr. d'oro.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_8H_{15}N . HAuCl_4$
	I.	II.	III.	
C	20,57	20,79	—	20,69
H	3,90	3,65	—	3,45
Au	—	—	42,35	42,24

Il carbamato stesso non dette buoni numeri all'analisi, ma però sufficienti a rendere probabile che esso abbia la composizione:

$$(C_8H_{15}N)_2CO_2 \quad .$$

Le esperienze che abbiamo qui descritto dimostrano che la granatonina deve avere una costituzione analoga alla tropina, massime fra questa è la granatolina deve esistere una stretta relazione di struttura, che si rende ancora più manifesta nei due alcaloidi tropidina e granatenina. Noi crediamo che quest' ultima base sia effettivamente l'omologo superiore della prima e che un simile rapporto esista pure fra il tropilene (tetraidrobenzaldeide) ed il granatal. Malgrado questo ravvicinamento delle due serie di composti, i fatti finora noti non sono sufficienti per essere tradotti in una formola; vi sono ancora molte lacune che hanno bisogno di ulteriori esperienze onde essere colmate. Facendo alcune ipotesi, che del resto ci sembrano assai verosimili, intorno alla natura di quel composto, $C_8H_{10}O$ (1), che si ottiene per ebollizione del jodometilato di granatonina con barite e del granatale: supponendo cioè che il primo sia un diidroacetofenone (per ossidazione dà in fatti l' acido fenilgliossilico, $C_6H_5 . CO . COOH$) ed il secondo l' aldeide tetraidrofenilacetica, si possono costruire alcune formole per la granatonina ed i suoi derivati, che noi crediamo verranno confermate dalle esperienze ulteriori. La difficoltà dell'argomento ci impone però ancora un riserbo, che crediamo utile conservare anche perchè la struttura della tropina stessa e tutt' ora oggetto di discussione.

Bologna, luglio 1898.

---

(1) Si potrebbe chiamarlo per ora : *granatone*.

Sopra l'azione delle ortodiammine aromatiche su alcune anidridi di acidi bibasici;

nota di F. ANDERLINI.

(*Giunta il 8 gennajo 1894*).

Fino dal 1876 il Biedermann pubblicò in una breve Nota (¹) delle ricerche *Sull'azione dell'acido succinico, del cloruro di succinile*, e fa cenno anche dell'anidride succinica, sopra la metafenilendiammina (p. f. 140°) e descrive un prodotto di condensazione formatosi per eliminazione di due molecole di acqua.

Lo stesso autore nel 1877 espose (²) il risultato delle sue ricerche *Sull'azione dell'anidride ftalica sopra alcune diammine aromatiche*, dimostrando che possono originarsi varî prodotti di condensazione a seconda che entrano in reazione una o più molecole dell'anidride con eliminazione di una o più molecole di acqua.

In uno studio sulla cantaridina (ritenuta come l' anidride di un acido bibasico, benchè probabilmente a torto) riferii sull'azione di questa sostanza colle diammine (³).

Siccome il risultato delle mie esperienze di allora non mi permise di veder chiaro in modo da poterne ricavare utili illazioni per mancanza di confronti, mi proposi di studiare con qualche dettaglio le reazioni che intervengono fra le anidridi di acidi bibasici, ed estenderle a quelle di natura lattonica, colle diammine.

In questa prima Nota riferisco intorno all'azione delle due ortodiammine fenilenica e toluilenica sulle anidridi succinica, meleica e ftalica.

Le condizioni delle esperienze di Biedermann (riscaldamento delle sostanze secche) sembrandomi poco atte per ottenere delle reazioni semplici e poterne seguire l' andamento, ne cercai altre più rispondenti. A tale scopo determinai di far intervenire un menstruo inerte ed anidro per mettere le sostanze reagenti a contatto ed evitare, per quanto era possibile, il snssidio dell'azione violenta di

(¹) Ber. d. d. chem. t. IX, 1168.
(²) Ber. d. d. chem. t. X, 1160.
(³) Acc. dei Lincei, vol. I, 2° sem. 1892, pag. 228. — Gazz. chim., XXIII, pag. 128.

una temperatura elevata. Trovai che il benzolo puro si prestava bene a ciò anche per la sua azione solvente sulle anidridi (1) e sulle basi diamminiche.

Allorquando si mescolano le soluzioni benzoliche fredde di quantità equimolecolari delle due basi e delle anidridi sopraccennate si formano dei precipitati, immediatamente o dopo qualche istante, costituiti dai prodotti di addizione. Tali corpi per l'azione degli acidi e delle basi vengono scissi con separazione dell'acido corrispondente all'anidride o della base che vi è contenuta. Sono insolubili o quasi nel benzolo freddo, solubili nell'alcole di comune concentrazione e nell'acqua, anzi qualcuno è deliquescente. Abbandonate a sè le soluzioni si alterano con formazioni di prodotti incristallizzabili colorati in bruno o in giallo.

Scaldati talora anche sotto i 100°, nel benzolo stesso, perdono una molecola di acqua e si formano dei prodotti di condensazione i quali si possono rappresentare schematicamente colla formola

$$R\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle R$$

giusta la equazione seguente:

$$R\left\langle\begin{matrix}NH & H\\ & \\NH & H\end{matrix}\right. \; O \left\langle\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}\right\rangle R = R\left\langle\begin{matrix}NH-OC\\NH-OC\end{matrix}\right\rangle R + H^2O$$

Quelli finora da me preparati sono cristallizzabili, inalterabili all'aria, quando sono secchi, non così le loro soluzioni, presentano dei punti di fusione con decomposizione per eliminazione di prodotti gassosi ed il residuo per lo più assume struttura cristallina con punto di fusione diverso. Sono solubili nei carbonati alcalini, precipitano col nitrato di argento in soluzione ammoniacale e reagiscono coll'anidride acetica dando dei composti cristallizzabili.

(1) Non mi fu dato di trovare cenno intorno alla solubilità nel benzolo delle anidridi succinica, maleica, ftalica ed altre. La maleica è solubilissima anche a freddo e ciò permette di ottenerla affatto esente dal corrispondente acido, cosa non facile con altri mezzi. Le altre sono meno solubili a freddo, in ogni modo molto più degli acidi, per cui trovai molto vantaggiosa questa via per la loro depurazione.

Azione della o-fenilendiammina sull' anidride succinica.

Prodotto di addizione.

Dal miscuglio delle soluzioni benziniche fredde della o-fenilendiammina coll' anidride succinica si separò un precipitato bianco, fioccoso, amorfo che venne raccolto su di un filtro, lavato con benzina tiepida e rapidamente fatto seccare nel vuoto. Essendo eccessivamente solubile negli alcoli metilico ed etilico e nell' acqua ho dovuto rinunziare ad una ulteriore depurazione essendo d' altra parte facilmente decomponibile pel calore. Benchè impiegassi materie prime molto pure, tuttavia all' analisi diede un numero rappresentante il carbonio, superiore a quello richiesto dalla teoria. Ciò è probabile che dipenda dalla difficoltà di eliminare completamente il benzolo anche per un prolungato soggiorno nel vuoto accanto all' acido solforico e alla paraffina. Dopo dieci giorni di tale soggiorno diede all'analisi i numeri seguenti :

Gr. 0,2894 di sostanza fornirono gr. 0,6184 di CO^2 e gr. 0,1548 di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H^4(NH^2)^2 . C^4H^4O^3$
C	58,27	57,69
H	5,94	5,76

In tubo capillare a circa 50° si rammollisce a 80°, incomincia a gonfiarsi, e più oltre svolge bolle gassose. Abbandonato all'aria ne attira rapidamente l'umidità e si converte in una massa gommosa traslucida.

Prodotto di condensazione.

Bollendo la sostanza precedente con alcole assoluto o più semplicemente nel benzolo in cui si produsse, e poi distillando fino a secco, si ottiene un residuo che fatto cristallizzare dall'alcole prima e poi dall'acqua si separa da questa in squame madreperlaceo, col punto di fusione costante a 237° con rapida decomposizione per svolgimento di bolle gassose.

Questo composto è la o-fenilensuccinildiimide colla cui formola

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup NH-CO \diagdown \\ \diagdown NH-CO \diagup\end{matrix}C^2H^4$$

concordano i risultati numerici dell'analisi seguente:

I. gr. 0,1361 di sostanza diedero gr. 0,3150 di CO^2 e gr. 0,0670 di H^2O.

II. gr. 0,1215 di sostanza diedere cc. 15,3 di N misurati a 15^0 e 765 mm. di pressione.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola
	I.	II.	$C^{10}H^{10}O^2N^2$
C	63,12	—	63,15
H	5,48	—	5,26
N	—	14,76	14,73

Solubile nell'acqua calda, poco nella fredda, solubile negli alcoli metilico ed etilico, insolubile nell'etere e benzolo.

o-Fenilendiammina con anidride maleica.

Prodotto di addizione.

Il miscuglio fatto colle soluzioni fredde di o-fenilendiammina coll'anidride maleica si conserva limpido per qualche istante, solo assume una tinta gialla, e dopo poco si separa ad un tratto un precipitato giallo, amorfo, fioccoso, il quale abbandonato in seno al liquido assume dopo qualche ora a freddo, più rapidamente a dolce calore, una bella tinta rosso-ranciata diventando cristallino. Raccolto su di un filtro e liberato dal benzolo venne sciolto in una piccola quantità di alcole caldo dal quale si depositò per raffreddamento in cristallini brillanti di un bel giallo vivo, col punto di fusione 124-125^0 con viva decomposizione.

I. gr. 0,2229 di sostanza hanno dato gr. 0,4754 di CO^2 e gr. 0,0988 di H^2O.

II. gr. 0,1088 di sostanza hanno dato cc. 12,3 di N misurati a 16^0 e 760 mm di pressione.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{10}H^{10}O^{6}N^{2}$
	I.	II.	
C	58,16	—	58,25
H	4,92	—	4,85
N	—	13,65	13,59

In confronto degli altri questo corpo è relativamente più stabile perchè scaldato fino all' ebullizione nel benzolo, nel quale è quasi insolubile, e nell' alcole non si modifica sensibilmente. È solubile nell'acqua dalla quale non si può ottenere cristallizzato ed inoltre tanto in questo veicolo che nell'alcole si altera resinificandosi quando si abbandonano a se stesse le soluzioni per qualche giorno.

Prodotto di condensazione.

La eliminazione di acqua dal corpo precedente fu effettuata scaldandolo nell' alcole assoluto. Una parte della sostanza entrò in soluzione formando un liquido giallo: pel raffreddamento si depositano dei fiocchi gialli formati da cristallini microscopici che, raccolti su di un filtro e seccati, furono aggiunti alla massa rimasta aderente alle pareti del recipiente in cui fu effettuato il riscaldamento, ed il tutto portato in soluzione nell'alcole metilico formando una soluzione colorata in giallo, che per l'azione del carbone animale sbiadì molto e pel raffreddamento lasciò deporre dei cristallini giallo-pallidi, il cui punto di fusione è a 240° con decomposizione. Una determinazione di nitrogeno mi diede numeri che sembrano accennare ad un prodotto di condensazione complicato. Dal liquido giallo separato dal precedente corpo riuscii ad isolarne un altro cristallino che fondeva intorno a 168°, ma che non ho potuto analizzare finora perchè ottenuto in troppo esgiua quantità.

o-Fenilendiammina con anidride ftalica.

Prodotto di addizione.

Il prodotto di addizione che fu preparato, come i precedenti, venne fatto cristallizzare dall'alcole caldo. Dopo qualche ricristal-

lizzazione si ottiene sotto forma di una massa cristallina leggera voluminosa con una tinta gialla pallida. Fonde a 144-145° con viva decomposizione ed abbrunamento.

L'analisi diede numeri concordanti colla formola

$$C^6H^4(NH^2)^2 . C^8H^4O^8.$$

Gr. 0,1839 di sostanza diedero gr. 0,4416 di CO^2 e gr. 0,0816 di H^2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{12}O^3N^2$
C	65,48	65,62
H	4,93	4,68

Questa sostanza è la meno solubile delle congeneri nell'acqua, in essa si scioglie a caldo e si separa a freddo cristallizzata in squame gialle che presentano un punto diverso di fusione. La soluzione acquosa inoltre si altera facilmente e in poche ore. Cristallizzata dall'alcole si ottiene in aghetti microscopici di un giallo assai pallido.

Prodotto di condensazione.

La o-fenilenftalildiamide, che è il prodotto di condensazione corrispondente al corpo ora descritto, si ottiene bollendo questo nell'alcole assoluto in apparato a ricadere. Dopo circa un'ora e mezza di bollitura si separano degli aghi bianchi, dal liquido ingiallito ancor bollente, che aumentano rapidamente ed allora in pochi minuti la trasformazione è completa. Procedendo in tal modo si ottiene ad un tratto la sostanza pura, o tutto al più è necessaria una nuova cristallizzazione dall'alcole.

La formola

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup NH-CO \diagdown \\ \diagdown NH-CO \diagup\end{matrix}C^6H^4$$

che spetta a questo corpo è appoggiata sull'analisi seguente:

I. gr. 0,1608 di sostanza diedero gr. 0,4158 di CO^2 e gr. 0,0640 di H^2O.

II. gr. 0,1640 di sostanza diedero cc. 16 di N misurato a 14° e 760 mm. di pressione.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{14}H^{10}O^{2}N^{2}$
	I.	II.	
C	70,52	—	70,59
H	4,42	—	4,20
N	—	11,39	11,34

La o-fenilenftalildiamide è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole bollente nel quale non si scioglie che dopo prolungata ebullizione specialmente quando i cristalli hanno un certo sviluppo. Il punto di fusione è a 278° con decomposizione.

Azione della o-toluilendiammina sull'anidride succinica.

Prodotto di addizione.

Le soluzioni fredde di o-toluilendiammina e di anidride succinica nel benzolo danno luogo alla separazione di un precipitato bianco che, raccolto su di un filtro lavato con benzolo tiepido e poi rapidamente seccato nel vuoto, forma una massa leggera molto igroscopica e che attirando l'umidità si converte in una massa amorfa trasparente. In tubo capillare si decompone intorno a 90°. Riesce difficile eliminare tutto il benzolo nel vuoto accanto alla paraffina e all'acido solforico e perciò il numero che rappresenta il carbonio è superiore al richiesto dalla teoria come lo dimostra l'analisi seguente:

Gr. 0,1315 di sostanza diedero gr. 0,2948 di CO^{2} e gr. 0,0740 di $H^{2}O$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $CH^{3}.C^{6}H^{3}(NH^{2})^{2}.C^{4}H^{4}O^{3}$
C	61,14	59,45
H	6,25	6,30

Non riescii a far cristallizzare questo corpo per la sua eccessiva solubilità negli alcoli, metilico, etilico e nell'acqua, mentre è insolubile nel benzolo ed eteri di petrolio.

Prodotto di condensazione.

Distillando fino a secco il benzolo, nel cui seno si è formato il corpo precedente, e mantenendolo per qualche minuto nell' acqua bollente si ottiene un residuo che ripreso con poco alcole bollente, da questo si separano dei cristalli, che, dopo una o due ricristallizzazioni, si presentano aggruppati in squame bianche di una bella lucentezza madreperlacea con punto di fusione costante a 185-186° con decomposizione per svolgimento di gas.

L'analisi fornì numeri che concordano colla formola

$$CH^3C^6H^3 \langle \begin{matrix} NH-CO \\ NH-CO \end{matrix} \rangle C^2H^4$$

quali la ortotoluilensuccinildiamide richiede:

I. gr. 0,1315 di sostanza diedero gr. 0,3186 di CO^2 e gr. 0,0748 di H^2O.

II. gr. 0,1049 di sostanza diedero cc. 12,6 di N misurato a 16° e 759 mm. di pressione.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{11}H^{12}O^2N^2$
	I.	II.	
C	64,31	—	64,70
H	6,15	—	5,88
N	—	13,87	13,72

La o-toluilensuccinildiamide è solubile nell' acqua calda, poco nella fredda, molto solubile nell' alcole caldo, insolubile quasi nel benzolo.

o-Toluilendiammine con anidride maleica.

Prodotto di addizione.

Procedendo come ho descritto nel caso dell' anidride succinica, dal miscuglio delle soluzioni di anidride maleica e o-toluilendiammina ottenni un precipitato di un bel colore giallo vivo. Anche questo ho dovuto rinunziare a farlo cristallizzare per le stesse ra-

gioni addotte per l'analogo corpo ottenuto coll'anidride succinica. Così pure il numero fornito da una prima analisi (I) dopo 11 giorni che fu abbandonato nel vuoto accanto alla paraffina ad acido solforico e ripetutamente verificata la costanza del peso, fu trovato troppo alto. La II analisi venne eseguita dopo una nuova triturazione ed un soggiorno nel vuoto mantenuto costantemente per circa un mese.

I. gr. 0,1024 di sostanza diedero gr. 0,2316 di CO^2 e gr. 0,0520 di H^2O.

II. gr. 0,1049 di sostanza diedero gr. 0,2324 di CO^2 e gr. 0,0526 di H^2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $CH^3.C^6H^5(NH^2)^2.C^4H^2O^3$
	I.	II.	
C	61,68	60,42	60,00
H	5,64	5,56	5,45

Non mi riescì di isolare il prodotto di condensazione semplice in causa delle stesse difficoltà incontrate a separarlo dalle sostanze amorfe e colorate che l'accompagnano come venne già segnalato a proposito dell'azione della fenilendiammina sull'anidride maleica.

o-Toluilendiammina con anidride ftalica.

Prodotto di addivione.

Ottenuto secondo il noto metodo il prodotto di addizione della o-toluilendiammina coll'anidride ftalica si presenta sotto forma di una polvere cristallina bianca, solubile nell'acqua e nell'alcole, dal quale venne fatto cristallizzare. Seccato nel vuoto sull'acido solforico fornì all'analisi dei numeri sufficientemente concordanti colla formola $CH^3C^6H^3(NH^2)^2 . C^6H^4(CO)^2O$.

Gr. 0,1377 di sostanza diedero gr. 0,3348 di CO^2 e gr. 0,0690 di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{15}H^{14}O^3N^2$
C	66,31	66,66
H	5,56	5,18

Dall'alcole questo corpo cristallizza in aghi microscopici bianchi che si decompongono intorno a 90° con sviluppo di gas. È solubile nell'acqua, insolubile nel benzolo. Da questo si ottiene il

Prodotto di condensazione

facendolo bollire nel benzolo fin che assume una tinta gialla. Distillando tutto il benzolo ed il residuo ripreso con poco alcola caldo da questo si separano pel raffreddamento dei cristalli aghiformi, lunghi e sottilissimi. Ricristallizzato dall' alcole si ottiene sotto forma di nna massa cristallina assai voluminosa di un bel giallo di solfo, molto leggiera.

I numeri risultanti dell' analisi concordano con quelli richiesti dalla formola

$$CH^3C^6H^3 \begin{matrix} \diagup NH-CO \diagdown \\ \diagdown NH-CO \diagup \end{matrix} C^6H^4$$

che è quella della o-toluilenftalidiamide.

I. gr. 0,1342 di sostanza diedero gr. 0,3502 di CO^2 e gr. 0,0618 di H^2O.

II. gr. 0,0836 di sostanza diedero cc. 8 di N misurato a 14° e 759 mm. di pressione.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C^{15}H^{12}O^2N^2$
C	71,16	—	71,42
H	5,19	—	4,76
N	—	11,10	11,11

Il punto di fusione della o-toluilenftalildiammide, non si presenta netto, essa incomincia a rammollirsi a 140°, a 170° si gonfia svolgendo gas e sulle pareti del tubo capillare resta una sostanza solida che fonde intorno a 230° in un liquido giallo.

Taluni dei corpi ora descritti non sono forse privi di un certo interesse, perchè, oltre al presentare naturalmente delle isomerie, dipendenti dalla forma delle diammine da cui derivano colle loro isomere, ne presentano composti di diversa costituzione come sono alcuni derivati delle idrazine primarie, del pirazolo ecc.

I derivati idrazinici che qui mi sembra meritino in particolare l'attenzione sono quelli studiati da Jlötte (1) e da esso ottenuti per azione della fenilidrazina sulle anidridi succinica, maleica e ftalica. Con quest' ultima anidride egli preparò le due α- e β-ftalofenilidrazine

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\rangle N-NHC^6H^5 \qquad e \qquad C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO-NH\\ \quad\;\; |\\CO-N-C^6H^5\end{array}\right.$$

isomero colla ftalilo-fenilendiamine; e colle anidridi succinica e malica soltanto le due forme α, alla loro volta isomere coi derivati succinico e quello maleico, ancora un po' ipotetico, della o-fenilendiammina sopra descritti.

La β-succinilfenilidrazina fu preparata da Michaelis ed Hermene (2) alla quale assegnarono la formula

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ H^2C & & N-C^6H^5 \\ | & & | \\ H^2C & & NH \\ & CO & \end{array}$$

da essi chiamata 1-fenil-3-6-o-piperazone.

Padova. Istituto Chimico della R. Università.

Sopra alcuni apparati di laboratorio;

di F. ANDERLINI.

(*Giunta il 3 gennaro 1894*).

A tutti i chimici sono noti gli apparati di assorbimento per l'acido carbonico e l'acqua che si usano nelle analisi elementari, ed è altresì noto quanto tali apparati sieno fragili per la delicatezza

(1) Journ. f. p. Chem **35**, 265-298.

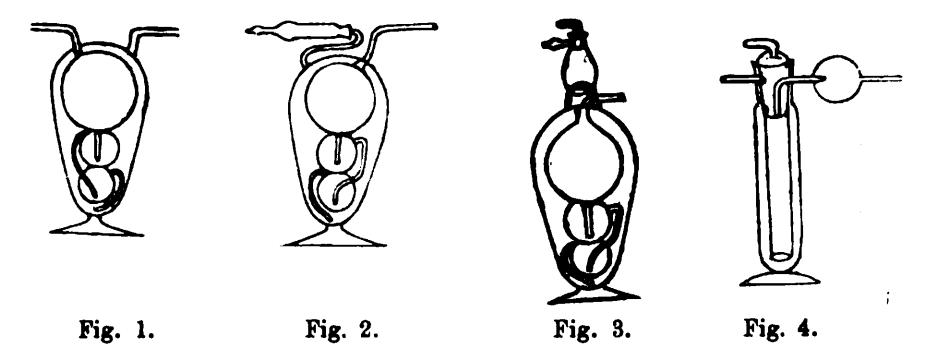
(2) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2747.

della loro costruzione specialmente quello di Wöhler e Geissler ora più comunemente impiegato in luogo delle classiche bolle di Liebig. Stimai che potessero riescire graditi degli apparati che riescissero di un sicuro effetto per il completo assorbimento e non presentassero la fragilità di quelli ora menzionati ed i vantaggi di un più facile maneggio.

Apparato a potassa.

Per quanto riguarda l' apparato a potassa conservai il sistema a gorgogliamento come nell'apparato di Geissler senza diminuzione di efficacia, ma racchiuso tutto in un involucro a piedestallo per modo che oltre all'avere sufficiente stabilità, riesce estremamente facile la pulitura, ed il maneggio più sicuro nel praticare le inserzioni, ciò che diminuisce i pericoli di rotture.

Le tre figure 1, 2, 3 rappresentano tre diversi sistemi di inser-

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

zioni del tubetto terminale con potassa solida. Le figure 1 e 2 rappresentano le disposizioni note, perchè non differiscono da quelle in uso pel vecchio apparato, la figura 3 dimostra un adattamento tale che permette di chiudere perfettamente tutto l' apparato con un giro del robinetto posto all'estremità del tubo a potassa solida e del recipiente stesso che costituisce il coperchio delle bolle , di guisa che non sono necessarii i turacciolini soliti e si possono eseguire tutte le pesate sempre ad apparecchio chiuso.

Apparati per l' assorbimento dell' acqua.

Chi è costretto ad eseguire numerose analisi elementari sa quanto facilmente si spezzi il tubo a cloruro di calcio, che ora general-

mente s'impiega per assorbire l'acqua, quanto sia incomodo il doverlo sospendere al gancio della bilancia e quanto, in causa di ciò, sia facile recare a questo strumento degli spostamenti, che, se non vengono avvertiti, portano grandi errori nelle pesate.

Coll'apparecchio che propongo viene conservato il lungo percorso che deve compiere il gas che esce dal tubo a combustione, come nel tubo a U, ma la sua forma di cilindro, a piedestallo, ne rende assai facile la pulitura, tolta la fragilità, quindi più facile e sicuro il maneggio delle inserzioni nel sistema ed il suo collocamento sulla bilancia assai più comodo.

Inoltre la disposizione del suo turacciolo è tale che basta girarlo per precludere il contatto del vapor dell'acqua contenuta nella bolla, col cloruro di calcio, per cui può conservarsi attivo per lungo tempo ed inoltre può essere pesato chiuso anche questo apparato. Solo nella stagione calda, specialmente, sarà opportuno, ad operazione terminata, applicare un turacciolino di sughero alla estremità del tubo che termina la bolla fintanto che si attende il ristabilimento dell'equilibrio della temperatura dell'apparato prima di procedere alla sua pesatura.

La figura 4 dà un'idea esatta della sua costruzione e del modo di funzionare del turacciolo.

Per quanto risguarda il modo di riempirlo di cloruro di calcio, il quale deve essere in grani non troppo voluminosi; si introduce questo nel tubo interno e mediante alcune leggere scosse date all'apparato, tenuto inclinato, si fanno penetrare i granelli di cloruro nello spazio anullare, quando il riempimento di questa parte è completo, si introduce nel tubo interno tanto cloruro, che si copre con uno strato di lana di vetro, in modo da lasciar libero tutto il vaso che deve essere occupato dal turacciolo. Compiuto il riempimento sarà opportuno spalmare il turacciolo con un leggero strato di vaeellina.

Torre a disseccamento.

Avendo constatata la comodità e l'efficacia del cilindro ad assorbimento dell'acqua applicato all'apparato per le combustioni, pensai di sostituire al solito tubo a U a cloruro di calcio per seccare i gas, comunemente usato, una torre, costruita sullo stesso sistema, la

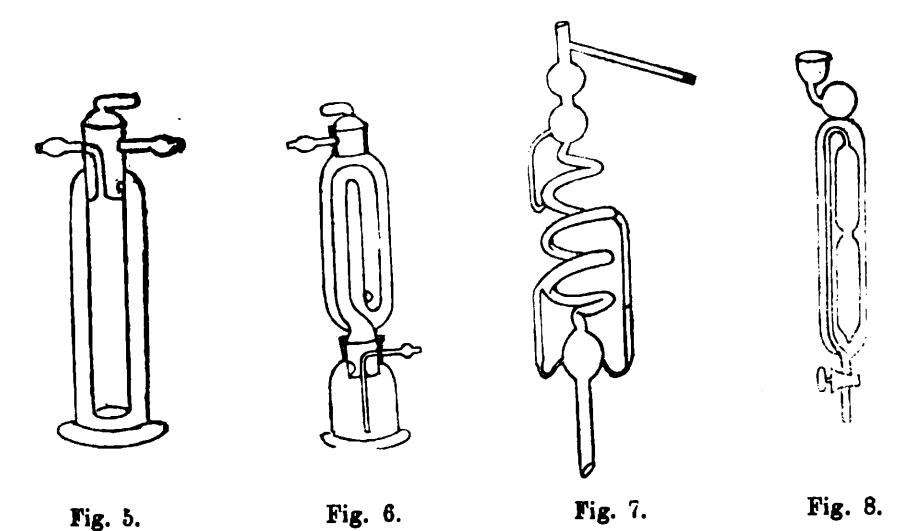
quale presenta sempre il vantaggio di una maggiore solidità, di occupare uno spazio minore assai, fatte le debite proporzioni, in confronto del tubo a U e di non avere bisogno di sostegno per tenerla in posizione. Sulle solite torri a disseccamento presenta, a parità di dimensioni, il vantaggio assai notevole di un doppio percorso che deve fare il gas nell' attraversare la materia assorbente e per di più la possibilità di racchiudere nello stesso apparato due sostanze assorbenti diverse. Cosicchè, a cagion d'esempio, si può introdurre nello spazio anullare fra il tubo interno e le pareti del cilindro del cloruro di calcio, mentre nel tubo interno si può introdurre della pomice in pezzetti mescolata ad anidride fosforica.

Per tenere divise le sostanze si introdurrà uno strato di lana di vetro sul fondo del tubo interno. Anche qui basta girare il turacciolo per ottenere la chiusura di tutto l'insieme.

Torre per depurare e seccare i gas.

L' intento che cercai di raggiungere fu quello di riunire in un tutto gli apparati per il gorgogliamento e per il disseccamento dei gas che comunemente sono recipienti o tubi separati.

L'apparato che propongo è costituito di una bottiglia A fig. 6,

Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

con largo piedistallo, alla cui bocca viene ad inserirsi, a guisa di turacciolo, la parte inferiore di un cilindro, nel cui interno trovasi saldato un tubo C piegato a U che è forato in *a*.

Il turacciolo che è saldato al cilindro superiore porta un tubo *b* che giunge fino al fondo della bottiglia A e comincia colla tubulatura laterale *d* saldata al collo della bottiglia destinata a contenere il liquido depuratore.

Un'ispezione alla figura basta per dare un'idea del funzionamento di questo apparato in cui il gas segue la via indicata dalle freccio.

Naturalmente si possono introdurre in questo apparato sostanze le più diverse. Per dare un concetto esatto descriverò il modo secondo il quale lo allestii per impiegarlo a depurare e seccare l'ossigeno e l'aria da usarsi nelle combustioni.

Nella bottiglia A introdussi della soluzione di potassa, nel tubo C feci penetrare pel foro *e* dei pezzetti cilindrici di potassa fusa, avendo avuto però l' avvertenza di disporre prima uno strato di lana di vetro nel cilindro B fino ad alcuni millimetri sopra il foro *f* introducendola per la bocca superiore.

Completai il caricamento riempendo lo spazio vuoto del cilindro B di cloruro di calcio granulato.

La chiusura ed apertura di tutto l' apparato si ottiene girando superiormente il turacciolo cavo, inferiormente il cilindro B il quale portando il tubo adduttore del gas, col foro in corrispondenza della tubulatura *d* può quindi dar luogo alla chiusura od alla apertura a seconda della sua posizione.

Le torri che impiego da qualche tempo sono alte 25 cent. ed occupano quindi uno spazio assai piccolo relativamente ad altri apparati per depurazione destinati allo stesso scopo; ad onta delle piccole dimensioni dopo averla usata in circa 12 analisi elementari feci attraversare dell'aria contenente dell'anidride carbonica e dell'umidità in proporzioni rilevanti, senza che l'acqua di barite, minimamente intorbidasse ed un tubo con anidride fosforica accennasse ad un aumento sensibile di peso benchè il volume dell' aria fosse circa il doppio dell'usuale delle combustioni.

Serpentino deflemmatore.

In questo istituto esiste una collezione quasi completa, fatta per cura del Prof. Nasini, dei diversi apparati per distillazione frazionata, ed io colsi l'opportunità per istituire una serie di esperienze per fare un confronto della loro efficacia.

Tali esperienze richiedendo un tempo nolevole non sono ancora ultimate ma spero di poterne pubblicare i risultati fra non molto. Avendo io già da alcuni anni pubblicata la descrizione di un mio apparato [1] per distillazione frazionata lo sottoposi alle prove sopracennate, e siccome i risultati ottenuti mi sembrano fin da ora favorevoli, credo che non sia fuori di luogo il darne qui nuovamente la descrizione allo scopo di richiamare su di esso l'attenzione dei chimici. Il principio su cui è fondato il mio apparato è sempre quello di stabilire un contatto prolungato del vapore sapravveniente col liquido che si forma per la condensazione del vapore che avviene nell'apparato. Esso è costituto di un serpentino le cui estremità, come si vede dalla figura 6, si prolungano, in due tubi più larghi, il superiore gonfiato da due bolle, porta il tubo di sfogo, l' inferiore pure gonfiato da una bolla, a questa sono saldate due staffe analoghe a quelle del tubo a bolle di Le Bel ed Henninger, costituite da due tubi, di piccolo diametro nella parte inferiore ed in questo punto incurvata, saldati uno alla prima spirale completa, il secondo alla seconda spirale.

Aumentando il numero delle spirali, queste si congiungono fra di loro a due a due con altrettante staffe simili a quelle ora descritte. La disposizione di questo apparato è tale che permette di dargli un grande sviluppo senza che esso occupi relativamente grande spazio. È già noto che l' effetto dei tubi a bolle semplici o con staffe di scarico, viene di molto aumentato per mezzo dei cestini di platino proposti dal Linnemann allo scopo di ottenere il gorgogliamento.

Però quando si tratta di distillare liquidi con punti di ebullizione elevata i cestini non si possono più usare o tutt'al più nelle bolle inferiori perchè il liquido che si raccoglie nei cestini dal vapore viene spinto avanti senza ricadere. Questo inconveniente non si verifica col mio apparato se non nei casi di ebullizione tempestosa, perchè il vapore sopravveniente scorre sul liquido formatosi producendo solo un increspamento della corrente liquida discendente, che non viene arrestata per via, ma ricade nel recipiente per l'azione delle staffe. Una tale disposizione di cose produce l' effetto del gorgogliamento del vapore attraverso al liquido, ma ne è tolto

(1) Chem. Zeitung.

il rigurgito e quindi da ciò la possibilità di distillare liquidi a punto di ebullizione elevata.

Con un tale apparato si può agevolmente mettere in pratica il sistema del riscaldamento del vapore che con tanto vantaggio si usa nelle industrie. Per mantenere ad una determinata temperatura il deflemmatore si può collocare questo in un bagno tenuto alla temperatura voluta. A tale scopo basta fare uso di un manicotto metallico come è rappresentato nella fig. 7 che può venire riscaldato a diversi punti a volontà.

Imbuto caricatore di sicurezza.

È un sifone intermittente, ma costruito in modo che non si vuota mai completamente, come facilmente si comprende anche dalla fig. 8, perchè le bolle interne, dopo avvenuto lo scaricamento, non possono intieramente vuotarsi, per cui rimane sempre una colonna di liquido che funziona da valvola. Nel caso di squilibrio di pressione nell' interno dell' apparato il gas può sfuggire senza rigettare al di fuori il liquido che resta trattenuto nelle bolle superiore.

Il robinetto interposto sul tragitto del liquido permette di aumentare a volontà la pressione, e quindi il gas che si svolge può superare delle forti resistenze opposte dalle colonne dei liquidi sui quali va a raccogliersi.

Oltre alla minor fragilità, in confronto dei tubi caricatori a bolle, a parità di capacità è molto meno lungo.

Di questo tubo diedi una descrizione, nella sua forma più semplice, in questa Gazzetta.

Padova. Istituto di chimica dell'Università. Dicembre 1893.

Sul potere rifrangente dei composti contenenti il carbonile;

di R. NASINI e F. ANDERLINI.

(*Giunta il 13 gennaro 1894*) .

Nel 1891 uno di noi insieme col dott. Ludwig Mond ([1]) studiò il comportamento ottico del nichel tetracarbonile $Ni(CO)_2$, l' interessantissimo composto scoperto dall'illustre scienziato inglese. Fu allora stabilito che la rifrazione molecolare di questa combinazione è eccezionalmente elevata, cosicchè attribuendo al carbonile tanto il valore che esso ha nell'ossido di carbonio quanto quello che si calcola colle costanti atomiche, si ha per il nichel una rifrazione atomica più che doppia di quella che esso ha nei sali, e anche di quella che esso ha allo stato metallico, secondo le esperienze del Kundt, del Du Bois e del Rubens ([2]). Fu allora detto non essere probabile che tali forti differenze dovessero ascriversi al carbonile giacchè, pur riconoscendo che questo gruppo fa aumentare per il solito il potere rinfrangente degli altri gruppi a cui si unisce, nondimeno il Mond e il Nasini non credettero che l' aumento, per questa sola causa, potesse eccedere una o poche unità : essi, pur senza dare grande importanza alla ipotesi, supposero che la forte anomalia si potesse attribuire al funzionare forse il nichel come ottovalente nel composto carbonilico e che si manifestasse in esso, insieme colla massima capacità di saturazione, anche il più alto potere rifrangente. Il Gladstone nel 1892 ([3]) esaminò il ferro pentacarbonile, scoperto pure esso dal Mond, e trovò che in questo composto carbonilico anche il ferro ha una rifrazione atomica circa doppia di quella, che, secondo le esperienze del Gladstone stesso, ha nei sali. Il Gladstone, non potendo ammettere che il ferro sia qui decavalente, crede più probabile che il metallo conservi la sua

([1]) L. Mond e R. Nasini, " Studi sul nichel tetracarbonile „. Rend. R. Acc. Lincei, Classe di scienze fisiche etc. Vol. VII, pag. 411. Anno 1891 e Gazz. chim. vol. XXII.

([2]) Kundt, Wiedemann's Annalen vol. XXXIV, pag, 469, anno 1868. — Du Bois e Rubens, Wiedemann's Annalen vol. XLI, pag. 505, anno 1890.

([3]) J. H. Gladstone, " Notes on some recent Determinations of Molecular Refraction and Dispersion „. Philosophical Magaziae 1893, pag. 204.

valenza ordinaria e il suo potere rifrangente e che la causa della forte rifrazione sia da cercarsi piuttosto nella peculiare disposizione dei gruppi CO. Egli ammette, secondo una idea già sviluppata dal signor Mond, che la costituzione del nichel e del ferro carbonile sia la seguente:

```
         Ni                        Fe
        /  \                      /  \
O = C        C = O        O = C        C = O
    |        |                |        |
O = C ------ C = O        O = C        C = O
                                \    /
                                C = O
```

e, supponendo che il nichel e il ferro conservino la rifrazione che hanno nei sali, ne conseguirebbe, per il gruppo CO, la rifrazione 11,9 nel nichel carbonile e 11,3 nel ferro carbonile.

In una discussione che si fece su questo soggetto alla Società chimica di Londra (1) il dottor Perkin sostenne che le forti differenze osservate per i valori del nichel e del ferro potevano dipendere dal fatto che i composti carbonilici erano stati esaminati allo stato di libertà, mentre i sali naturalmente erano stati esaminati in soluzione: egli fece osservare come dallo zincoetile si ricava il valore di 15,9 per la rifrazione atomica dello zinco, mentre dai sali non si ha che il valore di 9,8.

In questa memoria noi esaminiamo, anche per desiderio espressoci dal Ch.^{mo} signor Mond, diversi composti contenenti il carbonile per vedere in primo luogo se la sua presenza sia in alcuni casi, e in quali, cagione di aumento nel potere rifrangente. È vero che pel solito la presenza di questo gruppo, o non fa crescere, o soltanto di poche unità al più la rifrazione dei gruppi a cui si unisce; nondimeno abbiamo il fatto che, tra i composti aromatici, le aldeidi sono contraddistinte da una elevata rifrazione e dispersione: aggiungasi poi che le recenti esperienze eseguite in questo Istituto dal dottor F. Zecchini (2), il quale mostrò come accumulandosi i

(1) Proceedings of the Chemical Society CXXI, Session 1892-93, pag. 63.

(2) F. Zecchini, "Sopra un notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche". Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1° sem., pag, 491, anno 1893 e Gazz. chim. vol. XXIII, II, pag. 42.

gruppi fenilici per dare la trifenilammina si ha un fortissimo aumento nel potere rifrangente ancorchè essi gruppi non sieno uniti fra di loro ma coll'azoto, non permettevano di escludere a priori l'ipotesi che l'accumularsi dei carbonili nella molecola producesse un effetto analogo.

Molti composti contenenti il carbonile sono stati studiati dal dottor Perkin (¹) : sono tutti composti chetonici contenenti uno o due volte il gruppo CO. I risultati da lui ottenuti non ci permettono di trarre conclusioni definitive rispetto alla questione che ci siamo posti : in generale le combinazioni monochetoniche hanno rifrazione normale, quelle dichetoniche hanno spesso rifrazione molecolare più elevata della calcolata in base alla formola chetonica, onde il Perkin ritiene trattarsi, invece che di composti chetonici, di composti ossidrilici non saturi : e allo stesso risultato giunse per il solo composto trichetonico da lui esaminato, il diacetilacetone. Ma, per queste combinazioni di- e trichetoniche, il potere rifrangente subisce variazioni forti colla temperatura, cosicchè il Perkin stesso ammette che a una certa temperatura il composto chetonico si trasformi in quello ossidrilico non saturo e che spesso alla temperatura della esperienza si abbia una mescolanza dei due; prescindendo da ogni spiegazione teorica starebbe il fatto che l'accumularsi dei carbonili nella molecola produce un aumento nel potere rifrangente, essendo il valore trovato maggiore di quello calcolato per la semplice formola chetonica : ma però, anche per considerazioni di ordine chimico, che non è qui il caso di sviluppare, realmente la formola ossidrilica non satura è tutt'altro che improbabile.

Noi abbiamo esaminato dei composti contenenti due volte il gruppo CO, ma pei quali la formola ossidrilica non era probabile: inoltre il chinone e alcuni derivati aromatici contenenti quattro carbonili e la cui costituzione è, come vedremo, assai vicina a quella che si vorrebbe attribuire ai metallocarbonili; finalmente l'acido leuconico e il croconato potassico i quali, specialmente poi il secondo composto, per il modo di formazione e per la formula sarebbero del tutto comparabili ai metallocarbonili.

(¹) W. H. Perkin, " The magnetic rotation of compounds supposed to contain acetyl or to be of ketonic origin ". Transactions of the Chemical Society 1892, pag. 800.

Le esperienze ottiche furono eseguite col metodo delle minime deviazioni per mezzo di uno spettrometro di Hildebrand di Freiberg; è un eccellente strumento che permette l'approssimazione di 5''; i pesi specifici si riferiscono a pesate ridotte al vuoto e all'acqua a 4°.

Chinone

```
        CO
HC/    \CH
  ||    ||
HC\    /CH
        CO
```

Esaminammo il chinone, perchè contenendo due carbonili in nucleo chiuso, la sua formula comincierebbe ad avvicinarsi a quella supposta per i metalli carbonili. Il chinone da noi adoperato proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino e fu da noi depurato.

Fu esaminato in soluzione benzolica : il benzolo da noi usato in questa e nelle altre esperienze aveva le seguenti costanti alla temperatura di 21°,85.

$$\mu_{H_\alpha} = 1,49540 \; ; \; d_4^{21,85} = 0,87645.$$

Preparammo due soluzioni :

I. — $^0/_0$ Chinone 8,1912 : $\mu_{H_\alpha} = 1,49963$; $d_4^{19,4} = 0,89971$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,55532 \; ;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{(sostanza)} = 0,44426 \; ; \; P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 47,98$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,32670 \; ;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0,25666 \; ; \; P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 27,72$$

II. — % Chinone 12,618 ; $\mu_{H_\alpha} = 1,49962$; $d_4^{21,6} = 0,90732$

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,55065 ;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} \text{ (sostanza)} = 0,44967 ;\quad P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 48,56$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} \text{ (soluzione)} = 0,32395 ;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} \text{ (sostanza)} = 0,26161 ;\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 28,25$$

Prendendo i valori medî per le rifrazioni molecolari :

$$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 48,27 \text{ Valore calcolato } 46,80 \text{ Differ. } + 1,47$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 27,98 \text{ Valore calcolato } 27,28 \text{ Differ. } + 0,70.$$

C'è una piccola differenza in più tra il valore trovato e calcolato; ma, tenuto conto che l'esame è stato fatto in soluzione in un liquido che facilmente evapora, si può ritenere che le differenze non eccedano i limiti degli errori di osservazione.

Diacetile $CH_3 . CO . CO . CH_3$.

Dobbiamo questo interessante composto alla gentilezza del Prof. H. von Pechmann di Monaco, il quale per il primo lo preparò (¹) ed a cui rendiamo qui grazie vivissime. È un liquido trasparente, limpido colorato appena in giallognolo.

$$\mu_{H_\alpha} = 1,39303 ;\quad \mu_{D} = 1,39517;$$

$$\mu_{H_\beta} = 1,40101 ;\quad d_4^{12,2} = 0,98311.$$

(¹) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3213.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,39978 \; ; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,24278$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 34,38$$ Valore calcolato per la formola

$CH_3 . CO . CO . CH_3$ = 34,60 Differenza—0,22.

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 20,88$$ Valore calcolato per la formola

$CH_3 . CO . CO . CH_3$ = 20,84 Differenza+0,04.

Come ai vede il diacetile si comporta in modo perfettamente normale: anzi il valore calcolato per la formola μ è più piccolo del trovato.

Dipropionile $CH_3 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_3$.

Questo composto è stato preparato per la prima volta da uno di noi e verrà descritto in una pubblicazione a parte nella quale viene anche discussa la sua formola.

$$\mu_{H_\alpha} = 1,43942 \; ; \; \mu_D = 1,44152 \; ; \; \mu_{H_\beta} = 1,44863 \; ;$$

$$\mu_{H_\gamma} = 1,45417 \quad d_4^{28,1} = 1,00602 \; .$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,43679 \; ; \; P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,26283$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 49,79.$$ Valore calcolato 49,80. Differenza—0,01

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 29,96.$$ Valore calcolato 29,96. Differenza 0,00.

L'accordo tra i valori calcolati e i trovati non potrebbe essere più perfetto.

Tetraclorotetrachetoesametilene (1).

$$Cl_2C\langle\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}\rangle CCl_2$$

Questa combinazione e la seguente contengono quattro carbonili riuniti in nucleo chiuso aromatico. Sono sostanze solide e non si possono esaminare in soluzione.

Il tetraclorotetrachetoesametilene fu ottenuto nel seguente modo. Si preparò il sale potassico dell'acido cloroanilico trattando il cloroanile con potassa diluita; dal sale potassico si ebbe il sale argentico trattando la soluzione del primo con nitrato d'argento. Il precipitato ottenuto venne seccato a 140°, sospeso nel solfuro di carbonio puro e nel miscuglio fu fatta gorgogliare una corrente di cloro perfettamente secco; si filtrò, si distillò l'eccesso di solfuro di carbonio e la soluzione rimasta fu fatta cristallizzare per raffreddamento. Dopo due cristallizzazioni, una dal solfuro di carbonio, l'altra dal benzolo, la sostanza venne sciolta nel benzolo purissimo e secco per fare le misure.

È un composto facilmente alterabile; una determinazione di cloro dette i seguenti risultati:

Da gr. 0,2622 di sostanza si ottennero gr. 0,5352 di cloruro di argento; quindi:

	trovato	calcolato per $C_6Cl_4O_4$
Cl %	50,49	51,07

Fu esaminata una soluzione benzolica contenente 11,7448 % di sostanza.

Il percentuale della soluzione fu determinato per svaporamento nel vuoto e fu pesato il residuo, giacchè nel vuoto la sostanza si può seccare e poi pesare rapidamente.

$$\mu_{H_\alpha} = 1,49646 \quad ; \quad d_4^{21,85} = 0,92937.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,53419 \; ; \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 9,30098.$$

(1) Journ. f. pr. Ch. [2] 42, 174.

$$\frac{\mu^2_{H\alpha} - 1}{(\mu^2_{H\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0{,}31457 \quad ;$$

$$\frac{\mu^2_{H\alpha} - 1}{(\mu^2_{H\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0{,}17642 \quad .$$

E per le rifrazioni molecolari:

$$P\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 83{,}67. \text{ Valore calcolato } 82{,}80. \text{ Differenza } + 0{,}87$$

$$P\frac{\mu^2_{H\alpha} - 1}{(\mu^2_{H\alpha} + 2)d} = 49{,}04. \text{ Valore calcolato } 48{,}32. \text{ Differenza } + 0{,}62.$$

Ancora in questo c'è un accordo che può ritenersi soddisfacente, viste le difficoltà di preparare e purificare la sostanza e visto che le esperienze si sono eseguite in soluzione.

Dibromodiclorotetrachetoesametilene

```
        CO  CO
       /------\
ClBrC<          >CBrCl
       \------/
        CO  CO
```

La preparazione di questo composto ([1]) non differisce da quella del precedente se non perchè sul precipitato sospeso nel solfuro di carbonio si fece agire il bromo invece che il cloro. Si ebbe cura di lasciare un poco di sale di argento in eccesso e si ottenne in tal modo un prodotto assai puro: la depurazione si eseguì facendo cristallizzare prima dal solfuro di carbonio poi dal benzolo.

Una determinazione di cloro e bromo dètte i seguenti risultati:

Da gr. 0,2116 di sostanza si ottennero gr. 0,3820 di mescolanza di cloruro e bromuro di argento.

	trovato	calcolato per $C_6Cl_2Br_2O_4$
Cl+Br °/₀	62,89	62,91

Si esaminò una soluzione benzolica all'11,72 °/₀ di sostanza.

([1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 310.

$$\mu_{H_\alpha} = 1{,}49892 \; ; \; d_4^{24} = 0{,}94225.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0{,}52050;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0{,}26041.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0{,}31157;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0{,}15051.$$

$P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 95{,}57$. Valore calcolato 93,8. Differenza $+ 1{,}77$

$P \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 55{,}23$. Valore calcolato 54,18. Differenza $+ 1{,}05$.

Sono da farsi le stesse osservazioni che per l' altra sostanza, tanto più tenendo conto dell'elevatissimo peso molecolare.

Acido leuconico $C_5O_5 + 5H_2O$

oppure

```
        OH  OH
          C
HO   C /    \ C  OH
HO    |      |   OH

HO   C|      |C  OH
HO     ------    OH
```

Dobbiamo questa interessantissima sostanza al prof. R. Nietzki; il quale ebbe la squisita gentilezza di mettere a nostra disposizione alcuni degli importanti derivati del composto che il potassio forma coll'ossido di carbonio, derivati da lui scoperti ed illustrati ([1]).

Lo studio di queste combinazioni aveva per noi il massimo interesse giacchè probabilmente il composto del potassio coll' ossido di carbonio deve avere una costituzione analoga a quella dei metalli carbonili e d' altra parte la costituzione di quel composto e

([1]) Journ. f. pr. Chem. [2] 42, 181.

dei suoi derivati dopo gli stadi del prof. Nietzki è perfettamente chiara; pur troppo però nessuna di esse è liquida e la maggior parte o non sono solubili nei solventi ordinari o, sciogliendosi nell'acqua, vi si combinano ed allora forse dalla struttura chetonica si passa a quella ossidrilica. Così all'acido leuconico invece della formula

$$\begin{array}{c} CO \\ OC \diagup \quad \diagdown CO \\ | \qquad | \\ OC —— CO \end{array} + 5H_2O$$

si attribuisce l'altra che sopra abbiamo scritta.

Esaminammo una soluzione acquosa al 12,6323 %.

$$\mu_{H_\alpha} = 1,34588; \quad d_4^{19,4} = 1,05993.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,32632;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0,29330.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,20085;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0,17297.$$

Da cui:

$P\dfrac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 67,46.$ Valore calcolato per la formula con dieci ossidrili 66,00. Differenza + 1,46

$P\dfrac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 39,78.$ Valore calcolato per la formola con dieci ossidrili 38,60. Differenza 1,18.

È evidente che la rifrazione molecolare si accorda assai bene colla formola ossidrilica; anzi ove si ammettesse che quelle cinque molecole di acqua entrassero col valore proprio dell'acqua si avrebbero per il gruppo C_5O_5 dei numeri eccessivamente bassi; per la

formola » si avrebbe il valore 37,46, mentre quello calcolato, supponendo l'ossigeno chetonico, sarebbe 42.

Croconato potassico

```
       O                                O
       C                                C
KOC /    \ CO        oppure     OC /    \ CO
    |     |                        |     |
 OC  ----- COK                 KOC  ----- COK
```

È il sale dell'acido croconico, il quale in definitiva è il prodotto finale dell'azione dell'acqua e dell'aria sulla soluzione fortemente alcalina del composto che il potassio fa coll'ossido di carbonio. Anche questa sostanza la dobbiamo alla gentilezza del Prof. Nietzki. È un bel sale, ben cristallizzato; cristallizza con due molecole di acqua e allora è di colore giallo arancio; all'aria perde l'acqua e diventa colore giallo solfo. Il suo studio ci parve singolarmente importante giacchè, vista la facilità colla quale perde l'acqua, è a ritenersi che questa in esso non sia allo stato di combinazione, ma di vera e propria acqua di cristallizzazione. Del rimanente, ammettendo anche l'acqua combinata, resta sempre un carbonile libero e la formola non satura.

All'analisi per il sale anidro avemmo i risultati seguenti:

I. gr. 0,2881 di sostanza diedero gr. 0,2936 di anidride carbonica e gr. 0,0062 di acqua;

II. gr. 0,2112 di sostanza diedero gr. 0,2828 di anidride carbonica e gr. 0,0022 di acqua.

Da cui:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_5K_2O_5$
C %	27,78	27,46	27,52
H %	0,23	0,11	0,00

Furono esaminate due soluzioni acquose: i percentuali si riferiscono al sale anidro.

I. Sostanza 5,5105 % ; $\mu_{H_\alpha} = 1,34516$; $d_4^{34,1} = 1,03118$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,33472;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0{,}39687 \;;\quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 86{,}52 \;.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0{,}20606 \;;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0{,}22430 \;;\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 48{,}90.$$

II. Sostanza 5,845 % ; $\mu_{H_\alpha} = 1{,}34583$; $d_4^{87,5} = 1{,}03255$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0{,}34492;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0{,}39687 \;;\quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 86{,}45 \;.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0{,}20615;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0{,}22447 \;;\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 48{,}93.$$

Da cui prendendo la media :

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 86{,}48 \;;\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 48{,}91.$$

Il valore calcolato, supponendo semplicemente il potassio unito con cinque carbonili sarebbe 58,20 per la formola *n*, accettando per il potassio la rifrazione atomica 8,1 assegnatagli dal Gladstone: e facendo invece il calcolo di ciò che sarebbe la rifrazione atomica del potassio si troverebbe il numero 22,25; numero eccezionalmente elevato e che sta con quello che si deduce dai sali in rapporto analogo a quelli già constatati pel nichel e il ferro carbonile. Se si suppone, ed è l' ipotesi che porta al più alto valore calcolato, che ci sia sempre un doppio legame, il valore che si calcola non aumenta che di poco giacchè due atomi di ossigeno sarebbero sotto forma ossidrilica; tale aumento non sarebbe che di 0,6, quindi sempre presso a poco lo stesso valore pel potassio.

Per la formola n^2 non abbiamo il valore della rifrazione atomica del potassio: deducendolo dalle esperienze fatte da R. Wegner che esaminò i sali degli alogeni, si può ritenere che esso varia col variare dell'elemento o residuo col quale è unito: tenuto conto delle combinazioni dalle quali il Gladstone dedusse le rifrazioni atomiche dei metalli si può ritenere non maggiore di 6 quello del potassio per la formola n^2: invece il valore che si deduce dal croconato potassico è di 12,40. Non vi ha dubbio che il croconato potassico si comporta in modo analogo a quello del nichel e del ferro-carbonile e che l'aumento notevole della rifrazione non è da ricercarsi nelle variazioni di valenza del metallo, ma piuttosto nella costituzione speciale chimica o fisica dei metalli carbonili, costituzione che tutto porta a ritenere essere simile per il nichel e il ferro carbonile e il potassio carbonile, se così può chiamarsi, e i suoi derivati; le nostre esperienze sono alla loro volta un valido appoggio in favore di questo ravvicinamento.

Dal nostro studio resta dimostrato che la sola presenza del gruppo CO od anche di più gruppi CO, riuniti o in catena aperta oppure in nucleo chiuso aromatico, non è di per se sola causa sufficiente per un forte innalzamento nel potere rifrangente.

Nondimeno noi non escludiamo, che in parte almeno, le anomalie nella rifrazione molecolare dei metalli carbonili non possano ricevere una spiegazione che ricorda un poco quella invocata dal Perkin: non già che le differenze nella rifrazione atomica di uno stesso elemento possano dipendere dal fatto che una delle sue combinazioni è stata esaminata allo stato liquido e un' altra in soluzione: ordinariamente non si hanno in simili casi differenze che di pochi decimi o di una o due unità al più. Piuttosto noi crediamo, e gli studi fatti in questo Istituto dal dottor A. Ghira lo mostrerebbero, che nei composti organo-metallici in generale, pei quali non è a parlarsi di nuclei speciali nè di valenza variata, i metalli hanno una rifrazione atomica assai maggiore che nei sali, ancorchè questi, come è il caso per alcuni di quelli degli alogeni, si esaminino non in soluzione, ma liberi allo stato liquido; il comportamento dei metalli-carbonili non sarebbe che un caso speciale del comportamento dei composti organo-metallici.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Novembre 1893.

Sulla velocità di reazione tra il joduro di etile ed il solfuro di etile soli o in presenza d'acqua;

nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 12 gennajo 1894*).

In questa Nota espongo i primi risultati delle esperienze che ho istituito sopra la velocità di reazione dei composti solfinici.

La formazione di questi composti avviene per una reazione semplicissima; è una addizione di un joduro alchilico sopra un solfuro alchilico

$$SR_2 + JR = SR_3J$$

dove i radicali R, possono essere uguali fra di loro, ovvero due od anche tutti e tre differenti, sebbene la preparazione di questi ultimi riesca per lo meno assai difficile. Quantunque, non sia facile immaginare in tali semplici addizioni delle reazioni secondarie che possono perturbare l'andamento della reazione schematica, pure si osservano delle complicazioni assai strane, specialmente quando i tre radicali non sono eguali. Così, ad esempio, piccole differenze nella temperatura, la presenza d'acqua, di jodio, di solventi neutri, non solo determinano, impediscono, accelerano o ritardano la formazione, ma spesso anche sono causa che si ottengano composti solfinici diversi da quelli che si potrebbero prevedere.

Su questo argomento ebbi già occasione di dire qualche cosa in un mio precedente lavoro (1) dove riferendomi anche a fatti già constatati da Klinger e Maassen (2) feci ancora una volta rilevare che in generale c' è nella formazione dei composti solfinici una tendenza a quello che contiene il minor numero d' atomi di carbonio : così in determinate circostanze, dal joduro di etile e solfuro

(1) " Sopra alcune tetine isomere : I. Metiletiletioa ". Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, classe di scienze fisiche ecc., vol. II, 1° semestre 1893, pag. 181 e Gazz. chim. vol. XXIII, I, pag. 493. — " Sopra un metodo di formazione delle solfine e del solfuro di metiletile ". Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. I, 1° semestre, 1892.

(2) Liebig's Annalen, t. CCLII, pag. 241, anno 1889.

di metile si ha il joduro di trimetilsolfina: dal joduro di propile e solfuro di metiletile si ha il joduro di dimetiletilsolfina: dal joduro di metile e solfuro d'allile il joduro di trimetilsolfina ecc. ecc.

Fra le varie interpretazione che si possono dare di questi fenomeni non è esclusa quella che essi possono dipendere da una diversità nelle quattro valenze dello solfo che si manifesterebbe con una tendenza nei diversi radicali a collegarsi con una piuttosto che con un'altra valenza dello solfo.

Questa ipotesi è stata invocata dal Van't Hoff, e sebbene non siasi ancora potuto constatare un vero e proprio caso di isomeria nei composti solforati non spiegabile in altro modo, che ricorrendo alla diversità delle valenze dello solfo, tuttavia molti fatti troverebbero in questa ipotesi una soddisfacente spiegazione.

Io ho pensato che ricorrendo allo studio della velocità di reazione, s'intende quando i radicali R non sono stati tutti eguali fra di loro, si potrebbe forse arrivare a qualche conclusione sicura. Ad esempio, studiando la velocità di reazione nei due seguenti composti:

$$SC_2H_5 \, . \, CH_3 + JCH_3 = S(CH_3)_2C_2H_5J$$

e

$$S(CH_3)_2 + JC_2H_5 = S(CH_3)_2C_2H_5J$$

ovvero dei due altri

$$SCH_3 \, . \, C_2H_5 + JC_2H_5 = SCH_3(C_2H_5)_2J$$

e

$$S(C_2H_5)_2 + JCH_3 = SCH_3(C_2H_5)_2J$$

Parallelamente a questo studio sulla velocità di reazione mi sono proposto anche di esaminare in simili casi il calore di formazione od ho già intrapreso le esperionze preliminari in proposito.

Io ho cominciato il mio studio dalla velocità di formazione del joduro di trietilsolfina che si forma secondo l'equazione:

$$S(C_2H_5)_2 + JC_2H_5 = C(C_2H_5)_3J$$

e questo perchè mi è sembrato utile, prima di prendere in esame i casi più complicati, di avere un'idea esatta del come procedono le cose in quelli più semplici. Ho preferito lo studio del joduro di

trietilsolfina a quello del joduro di trimetilsolfina perchè quest'ultimo ha una velocità di formazione così grande da non permettere esatte misure. Invece nella formazione del joduro di trietilsolfina si ha il vantaggio che il coefficiente iniziale, cioè la quantità di composto che si forma nel primo momento quando le sostanze si mescolano, e così piccolo che è trascurabile affatto, e questo specialmente alla temperatura di 0°. Questo è un vantaggio non indifferente in simili studî, giacchè, oltre al non dover tener conto della quantità iniziale, si può anche al momento opportuno arrestare la reazione. Per esempio per 450 minuti a 0° si formò 0,15 di joduro di solfina per 100 di miscuglio; per 1800 minuti a 0° se ne formò 0,35 per 100.

La reazione del solfuro di metile sul joduro di etile che dà luogo alla trietilsolfina sarebbe uua reazione di secondo ordine, o per dir meglio una reazione bimolecolare, nella quale cioè due sostanze insieme subiscono dei cambiamenti nella loro quantità. L'eguaglianza che esprime l'andamento della reazione in simili casi e la seguente:

$$\frac{dx}{dt} = C(A-x)\ (B-x)$$

dove A e B sono le quantità primitive delle sostanze poste a reagire; quantità espresse in pesi proporzionali ai loro equivalenti chimici rispetto alla reazione che si considera: x è la quantità di sostanza trasformata nel tempo t e si comprende come, essendo A e B espressi nel modo anzidetto, una sola variabile x esprima le variazioni delle due sostanze.

Se la reazione avviene essendo A e B nelle quantità strettamente equivalenti si ha, sempre dal punto di vista della reazione che si considera, A = B e l'equazione precedente diviene

$$\frac{dx}{dt} = C(A-x)^2$$

per cui integrando

$$\frac{1}{A-x} = Ct + \text{costante.}$$

E se determiniamo la costante nell'ipotesi, che si deve sempre fare, che per $x = 0$ $t = 0$

$$\frac{x}{A-x} = ACt$$

da cui

$$\frac{1}{t}\frac{x}{(A-x)} = AC.$$

Il che vuol dire che per verificare se a una data reazione è applicabile l'equazione generale di quelle bimolecolari, bisogna vedere se la quantità $\frac{1}{t}\frac{x}{(A-x)}$ è costante.

Se si dovesse tener conto di un coefficiente iniziale, sia perchè anche nel primo momento si formano quantità non trascurabili di sostanza, sia perchè nel primo momento la mescolanza non è omogenea, oppure si hanno dei fenomeni secondari perturbatori, come innalzamento di temperatura e altro, allora bisognerebbe contare i tempi e le quantità non dal primo momento della reazione, ma da un certo tempo in là.

Nel caso mio però il miscuglio non avendo a freddo che un coefficiente iniziale trascurabile, come ho già dimostrato prima, non ho creduto di occuparmene.

Il metodo sperimentale è il seguente: In tubetti affilati ad una estemità, di una capacità di oirca cc. 15 e precedentemente pesati, si introduce, con una pipetta affilata, una certa quantità di un miscuglio fatto di pesi molecolari eguali di solfuro di etile e joduro di metile. Si chiudono con un dardo di fiamma le estremità dei tubetti e si ripesano il più rapidamente possibile. Il miscuglio ed i tubetti stanno sempre nel ghiaccio; salvo naturalmente durante la pesata. I tubetti venivano poscia riscaldati alla temperatura voluta mentre con un cronometro si determinava il tempo, trascorso il quale si levavano dal termostato e si rimettevano nel ghiaccio; quando avevano preso la temperatura di zero (e questo avveniva dopo circa due minuti) si levavano dal ghiaccio, si asciugavano rapidamente, si aprivano, si aggiungeva etere anidro e si filtrava attraverso filtrino asciutto. Si lavava ripetute volte con etere tubetto e filtro, e si lasciava spontaneamente evaporare l'etere che imbeveva il filtro e che restava a bagnare il tubetto e il joduro di solfina; quindi si scioglieva in acqua, a questa si aggiungeva il piccolo filtro e si titolava il jodio per mezzo di una soluzione decinormale di nitrato d'argento seguendo il processo di Mohr.

Ho dovuto ricorrere al trattamento con etere, perchè tanto il

joduro di metile quanto il solfuro di etile precipitano un po' col nitrato d'argento e specialmente quest'ultimo non permette di apprezzare il limite della precipitazione; inoltre l'aggiunta d'etere ha un altro vantaggio, ed è quello di rendere maggiormente insolubile il joduro di solfina nel miscuglio di solfuro d'etile e joduro d'etile, e di favorirne per conseguenza la separazione. A questo contribuisce anche il raffreddamento del tubetto con ghiaccio fatto precedentemente, cioè appenna levato dal termostato, per il quale si depongono allo stato solido sulle pareti del tubetto quelle piccole porzioni che rimangono sospese nel miscuglio durante il riscaldamento e che rendono il liquido opalescente. Solamente per alcune esperienze alla temperatura di 41^0 mi servii di un termostato ad acqua; per le temperature superiori mi servii di un termostato il quale non è che un semplice bagno di vapori diversi a seconda delle temperature che voleva avere. L' apparecchio che io ho costruito per questo scopo non differisce essenzialmente da quello adoperato da F. Neubeck per determinare i pesi specifici dei liquidi alla temperatura del loro punto di ebollizione ([1]).

Ecco le costanti del solfuro d'etile e del joduro di etile da me adoperati. Il joduro d'etile bolliva a 72-72^0,5 (corr.) alla pressione di mm. 762,2 a 0^0. Il solfuro d'etile bolliva a 92^0 (corr.) alla pressione di mm. 755 a 0^0.

E poichè nelle varie pesate dei tubetti non è possibile avere sempre numeri fra loro uguali, così io ho calcolato per x il joduro di solfina formatosi da 100 parti di miscuglio equimolecolare di solfuro di etile e joduro d' etile; il tempo t è espresso in minuti primi. A = 100.

Per la temperatura di 41^0 (termostato).

t	Peso in gr. del miscuglio	joduro di trietilsolfina formatosi in gram.	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
20	1,1646	0,0037	0,31	0,0031	0,00015
30	0,8292	0,0029	0,35	0,0035	0,00012
60	0,7882	0,0054	0,68	0,0068	0,00011
				Media della	AC=0,00013

([1]) F. Neubeck, " Ueber Molekularvolumina aromatischer Verbindungen ". Zeitschrift für physikalische Chemie, I, 653, anno 1887.

Per la temperatura di 66° (vapor d'alcool etilico).

	t	Peso in gr. del miscuglio	joduro di trietil-solfina formatosi in gram.	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
	25	2,0150	0,0190	0,98	0,0099	0,00039
	35	1,9546	0,0251	1,28	0,0130	0,00037
	60	1,6876	0,0320	1,90	0,0194	0,00032
	80	1,2218	0,0295	2,41	0,0247	0,00031
	90	1,8654	0,0563	3,02	0,0311	0,00035
	95	2,2310	0,0689	3,08	0,0318	0,00033
	150	2,9196	0,1560	5,34	0,0564	0,00037
	220	1,7692	0,1132	6,39	0,0683	0,00031
	240	1,8286	0,1378	7,53	0,0814	0,00034
	360	1,7462	0,1747	10,00	0,1111	0,00031
	440	2,0176	0,2681	13,19	0,1519	0,00035
	520	1,7470	0,2485	14,22	0,1658	0,00034
(1)	800	1,7890	0,4699	26,26	0,3551	0,00044
(1)	900	2,3794	0,4583	27,62	0,3817	0,00042
(1)	1200	1,5470	0,5280	34,19	0,5195	0,00043
(1)	1280	2,0104	0,7194	35,31	0,5458	0,00044
(1)	1610	1,7176	0,7331	42,68	0,7446	0,00046

Media della AC=0,00034

Per la temperatura di 80° (vapor di benzolo).

t	Peso in gr. del miscuglio	joduro di trietil-solfina formatosi in gram.	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
20	1,9364	0,0049	0,25	0,0025	0,00012
30	1,7856	0,0098	0,55	0,0055	0,00018
60	1,5664	0,0172	1,10	0,0010	0,00017
75	1,5940	0,0209	1,03	0,0104	0,00014
125	2,2226	0,0332	1,49	0,0151	0,00012
210	1,7902	0,0418	2,33	0,0238	0,00011
300	2,2650	0,0861	3,82	0,0397	0,00013
360	2,3614	0,1085	4,59	0,0481	0,00013

Media della AC=0,00014

(1) Queste determinazioni sono escluse dalla media per le ragioni che esporrò in seguito.

Per la temperatura 100⁰ (vapor d'acqua).

30	2,4012	0,0025	0,10	0,0010	0,00003
35	1,1706	0,0015	0,12	0,0012	0,00003
300	1,5704	0,0020	0,12	0,0012	0,000004
1225	1,6186	0,0027	0,16	0,0016	0,000001

Dai numeri espoeti nelle precedenti tabelle appare evidente che la reazione da me considerata segue l'andamento di una reazione bimolecolare; le deviazioni del prodotto AC del valore medio sono assai piccole o almeno sono dello atesso ordine di quelle che si riscontrano in lavori congereri [1]. Per la temperatura per la quale ho fatto il maggior numero di esperienze, cioè a 66^0, l'accordo è veramente soddisfacente, tolte le esperienze per tempi molto lunghi dove, come vedremo, si rendono sensibili delle reazioni secondarie che costituiscono una causa d'errore. È facile il vedere come la velocità di formazione sia accelerata dall'innalzamento della temperatura, però solo entro certi limiti, passati i quali comincia a diminuire: così dalla temperatura ordinaria salendo a quella di 41^0 e poi di 66^0 si ha un notevole aumento, ma poi verso 80^0 si ha una diminuzione nella formazione del joduro di trietilsolfina, giacchè la quantità trasformata è così piccola che è presso a poco uguale di quella che si forma a zero. Per tempi molto lunghi la velocità cresce; ciò appare, come osservai sopra, per le esperienze fatte a 66^0, però succede in modo ancora più evidente a 80^0.

Da alcune determinazioni eseguite a questa temperatura e che non ho riportato nelle tabelle per le ragioni che dirò in seguito tolgo i seguenti numeri :

per 1200 minuti	AC = 0,00052
per 1320 „	AC = 0,00050

valori molto superiori a quelli trovati per tempi piccoli. La ragione, come dissi, si deve ricercare in una reazione secondaria la

[1] Vedere i lavori di Menschutkin sopra i coefficienti di affinità degli alchili alogenati e delle ammine (Zeitschr. für physikalische Chemie, V, 389; VI, 41), di Hecht, Conrad e Bruckner sopra i coefficienti di affinità. (Ibidem, IV, 273) ecc. ecc.

quale avviene quanto più s' innalza la temperatura e s' allunga il tempo della reazione. Se ne ha indizio dal colore rosso che assume la massa di joduro solfinico formatosi (anche se fuori dell' azione della luce). Questa colorazione è dovuta evidentemente a del jodio in parte libero, in parte combinato sotto una delle forme di polijoduro solfinico.

Non ho creduto necessario per adesso di studiare attentamente i prodotti di questa reazione secondaria e mi sono sempre limitato a scegliere i tubetti dove il joduro solfinico era bianco o quasi. È naturale dunque che nei tubetti dove c'era una piccola quantità di jodio allo stato di poljoduro, il quale al pari del semplice joduro di trietilsolfina è insolubile in etere, si trovasse una quantità di jodio maggiore e si calcolasse in conseguenza una quantità di joduro di trietilsolfina formatosi maggiore della reale. Si spiegano così gli aumenti di velocità trovati pei tempi lunghi.

La combinazione del joduro di etile e del solfuro di etile è una reazione limitata dalla reazione inversa, cioè decomposizione per opera del calore del joduro solfinico. La determinazione esatta dei limiti non riesce molto facile appunto per la formazione dei composti rossi di cui ho parlato sopra. Nondimeno dò qui alcuni numeri a questo riguardo.

Alla temperatura di 100 dopo 990 minuti il joduro di trietilsolfina si decompone per totalità, giacchè non ne sarebbe rimasto inalterato che 0,65 per 100. La decomposizione però non è molto rapida perchè per 60 minuti è quasi trascurabile.

Alla temperatura di 80^0 il limite di formazione sembra essere vicino a 92 $^0/_0$, giacchè in un tempo di 8150 minuti ottenni 92,21 per cento di joduro solfinico. Alla stessa temperatura la decomposizione raggiunge 94,14 $^0/_0$ per 1455 minuti. Ma, ripeto, dò questi numeri con riserva per le ragioni sopra dette.

È noto che i composti solfinici, secondo l'osservazione già fatta da Oefele (1) e confermata poi dagli studî di Krüger (2), Nasini e Scala (3), Klinger e Maassen (4), si formano in maggior abbondanza

(1) Liebig's Annalen, t. CXXXII, pag. 82, anno 1864.
(2) Journal für praktische Chemie, t. XIV, pag. 193, anno 1876.
(3) Gazz. chim. XVIII, pag. 62, anno 1888.
(4) Liebig's Annalen, t. CCXLIII, pag. 199, anno 1888.

in presenza di una piccola quantità d'acqua, tanto che nella loro preparazione si consiglia sempre di aggiungerla, Klingen e Maassen [1] osservano che veramente la reazione è accelerata, ma il prodotto che si ottiene è meno puro.

Io ho cercato di studiare l'azione acceleratrice dell' acqua; tale studio però presenta alcune difficoltà sperimentali, non potendosi in questo caso precipitare con etere come nei casi precedenti ì restando sempre un po' di solfuro sciolto nell' acqua, il che come dissi disturbava la titolazione. L'analisi in questi casi venne fatta nel modo seguente: aperto il tubetto si versava il contenuto in un imbuto a robinetto, si lavava il tubetto ripetute volte con acqua in modo da non avere più di 25 cc. di liquido acquoso, si aggiungevano 50 cc. di etere e si agitava. Si separava lo strato etereo, e l'acqua rimessa nello stesso imbuto veniva agitata una seconda volta con etere a egual volume, indi si separava il nuovo etere, si lavava l'imbuto con acqua e riunitala alla prima soluzione, si scaldava verso i 50^0 per espellere l'etere e si titolava al solito con soluzione di nitrato d'argento. Mi assicurai con parecchie prove in bianco che dopo il secondo trattamento con etere non rimanevano più tracce apprezzabili di solfuro e di joduro sciolto nell' acqua eterea le quali potessero durante il riscaldamento dar luogo a joduro di solfina.

Tanto il solfuro di etile quanto il joduro di etile sono insolubile nell'acqua, mentre il joduro di trietilsolfina è solubilissimo; siamo dunque qui in presenza di un sistema non omogeneo al quale non si può applicare la solita equazione, e d' altra parte non potevo aver dati sufficienti per applicarne un u'altra più complicata. Perciò mi limito a riportartare i seguenti risultati ottenuti:

Tempo in minuti	Percentuale di miscuglio trasformato	
	Con acqua (volume eguale)	Senza acqua
	$t = 66^0$	
30	3,21	—
35	—	1,29
120	8,73	—
150	—	5,34

(1) Memoria citata.

Tempo in minuti	Percentuale di miscuglio trasformato Con acqua (volume eguale)	Senza acqua
	$t = 80^0$	
150	17,34	—
210	—	2,33
	$t = 100^0$	
40	8,14	0

Le ipotesi più semplici che si possono fare per questa azione acceleratrice dell'acqua sono due: o ammettere che l'acqua, tenuto conto specialmente che è un po' dissociata elettroliticamente, abbia una funzione come da intermediaria tra il joduro di etile ed il solfuro d'etile, formando idrato di solfina ed acido jodidrico, i quali alla loro volta reagirebbero per dare joduro di trietilsolfina e ricomporre l'acqua; ovvero la seguente: il joduro di trietilsolfina appena formatasi si scioglie nell'acqua ed in tal modo la reazione inversa cioè la sua decomposizione per opera del calore è ritardata o evitata, giacchè sciogliendosi nell'acqua, come si può dimostrare esperimentalmente, esso subisce la decomposizione elettrolitica in solfinione e jodione; ora si può e si deve ammettere, per esperienze fatte, che realmente nell'acqua il joduro solfinico è più stabile che solo; il qual fatto non ha nulla che possa sorprendere, giacchè in definitiva noi abbiamo qui non più il joduro solfinico che si scompone per l'azione del calore, ma un altro sistema costituito dai prodotti della dissociazione elettrolitica del joduro di trietilsolfina, sistema molto più stabile all'azione del calore che non il joduro dissociato. Delle due ipotesi io propenderei per la seconda, perchè la formazione anche temporanea dell'idrato e dell'acido jodidrico non spiegherebbe poi come a 100^0 possa formarsi joduro di solfina in presenza d'acqua, mentre non se ne forma quando l'acqua manca e si scompone se si è già formato.

Padova. Istituto chimico della R. Università. Novembre 1893.

Azione dei solventi neutri sulla velocità di formazione dell'joduro di trietilsolfina;

nota di G. CARRARA.

(Giunta il 12 gennaro 1894).

In una mia precedente Nota studiai la velocità di reazione tra l'joduro d'etile ed il solfuro d'etile da soli ed in presenza d'acqua, in questo lavoro esamino l'influenza di alcuni solventi neutri sulla velocità di questa reazione.

La questione del come la velocità di una reazione varii con la natura del mezzo nel quale essa si compie sin qui non è stata oggetto di molti studii, malgrado il grande interesse che essa presenta: può dirsi che su tale argomento non ci sono che le esperienze di Menschutkin [1] il quale esaminò l'influenza di molti solventi (ventitrè) sulla velocità di formazione dell'joduro di tetraetilammonio, ottenuto dall'joduro d'etile dalla trietilammina. Il Menschutkin operò nel seguente modo: pose un volume di miscuglio equimolecolare di joduro d'etile e trietilammina con 15 volumi del solvente e scaldò in tubetti chiusi a 100°, la determinazione dell'joduro formatosi la fece per semplice titolazione dell'jodio. Egli verificò che era applicabile in tutti i casi l'equazione delle reazioni bimolecolari, soltanto i valori della costante che è la misura della velocità di reazione, variavano assai coi varii solventi: Riporto qui alcuni numeri che si riferiscono ai diversi solventi che hanno azione più acceleratrice e che tolgo dal libro di W. Nernst [2].

Solventi	Costante	Solventi	Costante
Esano . . .	0.00018	Alcool metilico	0,0516
Eptano . . .	0,000235	Alcool etilico .	0,0366
Xilolo . . .	0,00287	Alcool allilico.	0,0433
Benzolo . . .	0,00584	Alcoel benzilico	0,1330
Acetato d'etile	0,0223	Acetone. . .	0,0608
Etere etilico .	0,000757		

(1) N. Menschutkin, "Uber die Affinitätskoeffizienten der Alkylkaloide und der Ammine". Zeitschrift für Physikalische Chemie VI, pag. 41, anno 1890.

(2) Theoretische Chemie, pag. 455.

Da questi studi sembra ohe la maggior azione acceleratrice l'abbiano i composti contenenti l'ossidrile, i composti non saturi ed alcuni composti aromatici.

Il Menschutkin giunge alla conclusione che tale azione acceleratrice, non dipenda o solo in piccola parte dalla natura fisica del solvente; ma piuttosto dalla sna costituzione chimica ed è da attribuirsi ad un processo chimico. Egli fa poi rilevare come sembri esista una relazione tra l'energia acceleratrice dei solventi e la facoltà di condurre l'elettricità o di conservare la oonducibilità degli elettroliti: gli alcooli per esempio mostrano una certa conducibilità quando contengono sciolto un elettrolita. Egli aggiunge che sono necessario altre esperienze per stabilire fino a dove si estenda un tale parallelismo.

Io ho cominciato il mio studio con l'esaminare l'azione dei solventi ossidrilici per vedere se essi si comportano in modo analogo all' acqua la quale, come dimostrai ha forte azione acceleratrice; malgrado che le due sostanze che reagiscono non sieno in essa solubili o quasi.

In tutti i solventi da me adoperati erano solubili tanto l'joduro d'etile quanto il solfuro e nella maggior parte come per l' acqua vi era solubile anche l' joduro di trietilsolfina formatasi. Eseguii le esperienze a temperatura diversa per vedere se la velocità di formazione come quando le due sostanze reagiscono sole, nel qual caso oltre alla temperatura di 66° la velocità diminuisce.

Il metodo che io ho seguito non differisce essenzialmente da quello già descritto nella mia Nota precedente.

Un volume di miscuglio equimolecolare di solfuro d'etile e joduro di metile, precedentemente pesato, veniva portato a volume doppio con l'aggiunta del solvente indi distribuito nei varii tubetti a volume eguale; si deduceva poi la quantità reale di miscuglio di solfuro d'etile e joduro d' etile contenuto in ogni singolo tubetto.

Questi tubi anche in questo caso si chiudevano con un dardo di fiamma e venivano tenuti nel ghiaccio prima e dopo il riscaldamento.

Il termostato a vapori era quello già accennato nella mia Nota precedente. Quanto al metodo analitico era pur sempre quello stesso, cioè precipitazione con etere anidro, solo che in questo caso trattandosi di solventi solubili in etere non solo, ma che scio-

glievano eccettuato l'etere ed il benzolo anche l'joduro di solfina, per evitare il pericolo che una piccola parte di quest' ultimo potesse passare in soluzione dovetti aggiungere una grande quantità di etere anidro, circa cento volumi e poi tenere etere e precipitato raffreddato con ghiaccio per una mezz'ora prima di raccogliere il precipitato.

In questo modo l'etere ridiveniva limpido e l'joduro di solfina si deponeva completamente allo stato solido cosicchè l' etere che filtrava non ne conteneva affatto.

Una volta raccolta la solfina e evaporato spontaneamente l'etere che l'imbeveva, si scioglieva in acqua e si determinava titolandone l'jodio col metodo volumetrico di Mohr.

I solventi da me impiegati erano perfettamente anidri ed avevano le seguenti costanti (1):

Alcool metilico, punto d'ebullizione 65°,5-66° a mm. 762,1 a 0°

peso specifico $d_4^{25,7} = 0,79040$.

Alcool etilico, punto d'ebullizione 78° a mm. 764 a 0°

peso specifico $d_4^{25,7} = 0,79160$.

Alcool propilico normale, punto d' ebull. 97° a mm. 763,5 a 0°

peso specifico $d_4^{22,5} = 0,80756$.

Alcool isopropilico, punto d'ebullizione 81-82° a mm. 763,8 a 0°

peso specifico $d_4^{22,1} = 0,79186$.

Soluzione in alcool metilico.

$t = 66^0$ (vopor d'alcool metilico)

Tempo in minuti primi	Peso del miscuglio senza solv.	Pese dell'ioduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15'	1,4554	0,1033	7,09	0,0763	0,0051
31'	1,4757	0,2005	13,58	0,1648	0,0053
50'	1,4509	0,2927	20,17	0,2526	0,0051
67'	„	0,3862	26,61	0,3626	0,0054

Media dalla AC = 0,0052

(1) I pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4° e le pesate sono state ridotte al vuoto.

$t = 78^0$ (vapor d'alcool etilico)

(A = 100)

Tempo in minuti	Peso del miscugiio senza solv.	Peso dell'joduro di solfina formatasi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15′	1,4551	0,2657	18,26	0,2234	0,0149
30′	„	0,5240	36,00	0,5625	0,0189
45′	1,4638	0,6027	41,86	0,7200	0,0160
180′	1,4551	1,1128	76,47	3,2500	0,0181
235′	1,4629	1,1845	80,90	4,2356	0,0185

Media della AC = 0,0173

$t = 100^0$ (vapor d'acqua)

15′	1,4595	0,8684	59,50	1,4691	0,0979
20′	„	0,9496	65,06	1,8621	0,0931
22′	„	0,9619	65,90	1,9325	0,0878
(1) 30′	„	1,0234	70,11	2,3456	0,0782

Media della AC = 0,0929

Soluzione in alcool etilico.

$t = 66^0$ (vapor d'alcool metilico)

15′	1,4540	0,0590	4,06	0,04232	0,0028
30′	1,4632	0,1046	7,15	0,0770	0,0026
35′	1,4540	0,1353	9,30	0,1014	0,0029
60′	1,4632	0,1599	10,92	0,1226	0,0020
120′	„	0,3788	25,89	0,3493	0,0029
960′	1,4540	1,0430	71,73	2,5373	0,0026

Media della AC = 0,0026

$t = 78^0$ (vapor d'alcool etilico)

15′	1,4594	0,1107	7,59	0,0821	0,0055
20′	„	0,1476	10,11	0,1125	0,0056
35′	„	0,2386	16,35	0,1955	0,0055

Media della AC = 0,0056

(1) La costante AC è troppo piccola perchè è assai vicina al limite, viene perciò esclusa dalla media.

$t = 100$ (vapor d'acqua)

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solv.	Peso dell'joduro di solfina formatasi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15′	1,4621	0,2878	19,68	0,2450	0,0163
20′	0,5848	0,1353	23,13	0,3009	0,0150
31′	1,4621	0,4059	27,75	0,3840	0,0125

Media della AC = 0,0146

Soluzione in alcool propilico normale.

$t = 66^0$ (vapor d'alcool metilico)

15′	1,4509	0,0332	2,36	0,0242	0,0016
25′	„	0,0590	4,07	0,0424	0,0017
41′	„	0,0910	6,27	0,0669	0,0017
60′	„	0,1279	8,82	0,0966	0,0016

Media della AC = 0,00165

$t = 78^0$ (vapor d'alcool etilico)

15′	1,4613	0,0849	5,81	0,0617	0,0041
30′	„	0,1722	12,53	0,1433	0‘0047
45′	„	0,2337	15,99	0,1903	0,0042
63′	„	0,3272	22,39	0,2885	0,0046

Media della AC = 0,0044

$t = 100^0$ (vapor d'acqua)

15′	1,4737	0,1673	11,35	0,1280	0,0085
30′	„	0,2927	19,86	0,2478	0,0083

Soluzione in alcool isopropilico.

$t = 66^0$ (vapor d'alcool metilico)

15′	1,4572	0,0320	2,19	0,0223	0,0015
32′	„	0,0664	4,56	0,0477	0,0015
50′	„	0,0873	5,99	0,0637	0,0013
95′	„	0,1624	11,14	0,1255	0,0013

Media della AC = 0,0014

$t = 78^0$ (vapor d'alcool etilico)

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solv.	Peso dell'joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15′	1,4600	0,0615	4,21	0,0439	0,0029
53′	"	0,1734	11,88	0,1348	0,0025
70′	"	0,2189	15,00	0,1765	0,0025

Media della AC = 0,0026

$t = 100^0$ (vapor d'acqua)

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solv.	Peso dell'joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15′	1,4787	0,0517	3,49	0,0362	0,0020
18′	1,4720	0,0492	3,34	0,0345	0,0019
20′	"	0,0517	3,49	0,0362	0,0018
30′	1,4787	0,0541	3,66	0,0380	0,0013
36′	1,4720	0,0504	3,43	0,0355	0,0010

La quantità trasformata rimane costante con l' aumentare del tempo perciò siamo al limite di formazione.

Oltre che con questi alcooli sperimentai nelle stesse condizioni con altri solventi come: l' etere etilico, il benzolo, il mercaptano etilico e l'acetone.

I primi cioè l'etere etilico ed il benzolo scaldati a 2880 minuti a 66^0 non diedero affatto formazione di joduro di trietilsolfina e così pure a 80^0 e a 100^0. A temperatura ordinaria dopo due mesi osservai la formazione di piccole quantità.

Col mercaptano etilico come solvente scaldato il miscuglio tanto a 66^0 quanto a 100^0 per 60 minuti non ebbi affatto formazione di joduro solfinico.

A 100^0 l'acetone diede luogo alla formazione di una piccolissima quantità di joduro di solfina, come si può vedere dai seguenti numeri:

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solv.	Peso dell'joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15′	1,2164	0,0037	0,33	0,0033	0,0002
31′	"	0,0049	0,40	0,0040	0,0001

Visto che questi solventi ritardano assai ed anche impediscono

la formazione dell' joduro di trietilsolfina ho creduto abbastansa dimostrata la loro diversità di comportamento coi precedenti alcool e non ho fatto altre ricerche con essi. Klinger e Maasson scaldando in tubi chiusi a 140° l' joduro di trietilsolfina in alcool metilico riuscirono a trasformarlo in joduro di triemetilsolfina: ora sorgeva spontanea l' obbiezione se nelle condizioni in cui sperimentai una trasformazione simile poteva aver luogo. Mi accertai che non era avvenuta nessuna sostituzione di gruppi metilici agli etilici in primo luogo osservando i cristalli dell'joduro nei quali non osservai di monometri quali avrebbero dovuto essere quelli di trimetil o di dimetiletilsolfina, inoltre trasformando l'joduro di trietilsolfina ottenuto nelle condizioni da me descritte a 100°, in cloruro a mezzo del cloruro d'argento indi precipitando con cloruro di platino e determinando il platino.

Da gr. 0,2904 di cloroptatinato ebbi gr. 0,0868 di platino.

Cioè per cento:

calcolato per $[S(C_2H_5)_3Cl]_2PCl_4$	trovato
30,07	29,90

La quantità di solvente da me aggiunta, un egual volume, è affatto arbitraria, come del resto anche i 15 volumi usati dal Menschutkin; perciò ho voluto vedere se l' aumento o la diminuzione del solvente facesse deviare la legge dell'accelerazione e se il solvente desse la massima accelerazione quando si trova in rapporti molecolari con le sostanze che reagiscono.

Per questa prova scelsi il solvente che aveva dimostrato maggior influenza, cioè l'alcool metilico alla temperatura di 100°.

Soluzione in una molecola di alcool metilico.

$t = 100^0$ (vapor d'acqua)

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solv.	Peso dell'joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15′	1,3467	0,3542	26,30	0,3057	0,0204
25′	»	0,4600	34,15	0,5186	0,0207
32′	»	0,5314	39,45	0,6515	0,0204

Media della AC = 0,0205

Durante il riscaldamento la soluzione alcoolica si depone in due strati.

Soluzione con volume eguale di alcool metilico.

(Riportata dalla tabella precedente).

Tempo in minuti	Poso del miscuglio senza solv.	Peso dell'joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15′	1,4595	0,8684	59,50	1,4691	0,0979
20′	„	0,9496	65,06	1,8621	0,0931
22′	„	0,9619	65,90	1,9325	0,0878

Media della AC = 0,0929

Soluzione con due volumi di alcool metilico.

Tempo in minuti	Poso del miscuglio senza solv.	Peso dell'joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15′	1,3218	0,6298	47,64	0,9098	0,0606
20′	„	0,7380	55,83	1,2640	0,0632
25′	„	0,8093	61,23	1,5733	0,0632
30′	„	0,8512	64,39	1,8082	0,0603

Media della AC = 0,0618

Soluzione con quattro volumi di alccol metilico.

Tempo in minuti	Poso del miscuglio senza solv.	Peso dell'joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15′	1,3188	0,4502	34,13	0,5181	0,0345
20′	„	0,5560	42,15	0,7286	0,0364
25′	„	0,6519	49,43	0,9774	0,0391
30′	„	0,6888	52,22	1,0929	0,0364

Media della AC = 0,0366

Riassumendo dunque se si confrontano i risultati ottenuti dallo studio della velocità di reazione del solo joduro d'etile con il solfuro d'etile senza intervento di alcun solvente e che ho esposto in una mia precedente Nota, con quelli che appariscono dalle precedenti tabelle si vede dimostrata ed evidente l'azione acceleratrice del solvente.

Infatti tolgo dalla nota precedente.

Medie della AC.

	$t=41^0$	$t=66^0$	$t=80^0$	$t=100^0$
Miscuglio senza solvente	0,00013	0,00034	0,00014	0

Oltre a ciò si nota una progressiva accelerazione con l'aumentare della temperatura fatta eccezione per l'alcool isopropilico.

Medie della AC			
	$t=66^0$	$t=78^0$	$t=100^0$
Alcool metilico una molecola . .	—	—	0, 0205
„ „ volume eguale . .	0, 0052	0, 0173	0, 0929
„ „ due volumi . . .	—	—	0, 0618
„ „ quattro volumi . .	—	—	0, 0366
Alcool etilico volume eguale .	0, 0026	0, 0056	0, 0146
Alcool propilico normale „ .	0, 0016	0, 0044	0, 0084
Alcool isopropilico „ .	0, 0014	0, 0026	—
Acetone „ .	—	—	0, 00015

Per rendere più evidente questo fatto farò eguale ad uno la massima velocità ottenuta quando si aveva il miscuglio senza solvente, cioè la media avuta alla temperatura di 66° e avremo così i rapporti di accelerazione dovuti al solvente

$$0{,}00034 = 1.$$

Solventi	$t=66^0$	$t=78^0$	$t=100^0$
Alcool metilico una molecola . .	—	—	60, 3
„ „ volumi eguali. . .	15, 3	50, 9	278, 1
„ „ due volumi . . .	—	—	181, 7
„ „ quattro volumi . .	—	—	107, 6
Alcool etilico volumi eguali . .	7, 6	16, 5	42, 9
Alcool propilico normale „ .	4, 7	12, 9	24, 7
Alcool isopropilico „ .	4, 1	7, 6	—
Acetone „ .	—	—	0, 44

Quanto poi all'influenza della quantità di solvente appare evidente che sino a un certo limite accumulando essa aumenta la velocità, passato questo limite succede invece il caso inverso. Del resto un simile comportamento era anche in parte prevedibile perchè nel caso d'una piccolissima quantità di solvente si capisca come il prodotto della reazione in certo modo sia da esso assorbito e separato dal miscuglio formando una soluzione che non contiene più le sostanze poste a reagire; mentre nel caso di grandi quantità di solvente disseminandosi le molecole o gli joni in maggior volume rendonsi men numerosi gli urti e perciò la combinazione.

L'influenza della natura del solvente credo anch'io col Menschutkin sia da ricercarsi esclusivamente nella sua costituzione chimica anzichè nelle sue proprietà fisiche e questo appare ancora meglio in queste mie ricerche dove sono essenzialmente i solventi ossidrilici quelli che hanno prodotto forti accelerazioni e dove contrariamente a quello che aveva osservato il Menschutkin stesso l'acetone non produce quasi accelerazione. Questo è, secondo me, un fatto assai importante per convalidare l'ipotesi che il solvente agisca per la sua azione disgregante. L'osservazione del Menschutkin che sembri esistere una relazione tra la conducibilità degli elettroliti e la potenza acceleratrice viene qui confermata trovandosi negli alcooli che come corpi del tipo acqua favoriscono la dissociazione elettrolitica, il massimo di accelerazione. Io ho esaminato se in soluzione alcoolica l'joduro di etile ed il solfuro d'etile presentavano una conducibilità elettrica maggiore che quando sono soli, ma le differenze non sono che piccolissime, e anche il miscuglio equimolecolare sciolto nell'alcool e subito esaminato alla temperatura ordinaria non presentava conducibilità maggiore; ma non si può escludere che una certa dissociazione possa realmente aver luogo e su ciò tornerò fra breve. Del rimanente essendo l'joduro solfinico solubile nei solventi più acceleratori, credo che l'azione di questi possa ricevere, almeno in parte, una spiegazione analoga a quella che detti per l'acqua.

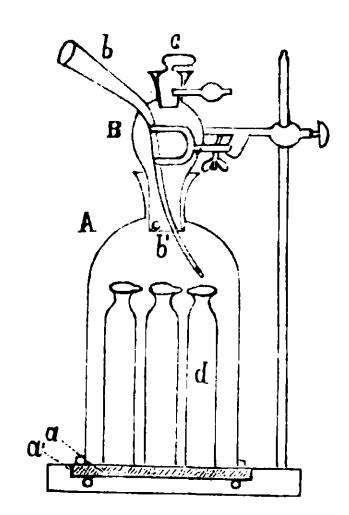
In ultimo faccio notare come, secondo le mie esperienze, l'accelerazione diminuisce con l'aumentare del peso molecolare degli alcooli e inoltre che mentre negli alcooli primarii l'joduro solfinico formatosi a 100° ha un limite di formazione molto elevato, invece nell'alcool isopropilico questo limite è molto basso.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Novembre 1893.

Apparato per la distillazione nel vuoto;

di F. ANDERLINI.

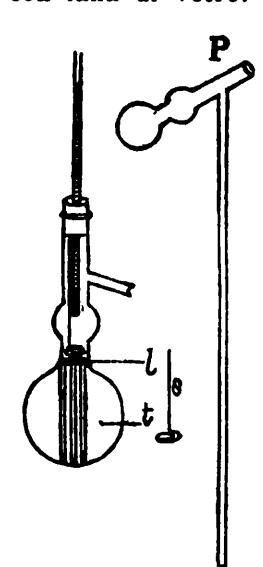
(*Giunta il 3 gennajo 1894*).

La distillazione frazionata nel vuoto è così frequentemente praticata che non mi sembra opera vana il renderla meno penosa e spedita mediante opportune modificazioni. I raccoglitori finora conosciuti se eliminano l'incoveniente dell'arresto della distillazione per mutare il recipiente collettore è ben difficile che sieno di costruzione tanta perfetta da non lasciare interstizii che diminuiscano più o meno notevolmente l'effetto della pompa.

L'apparato che io propongo non ha bisogno di una lunga e dettagliata descrizione perchè la figura mi pare abbastanza chiara per comprendere subito il suo funzionamento.

La campana A poggia sopra un disco girevole *a* in un'incastratura *a'* fissa, alla quale sta unita un'asta che porta un morsetto destinato a tenere fermo il turacciolo cavo B in modo che solo la campana si possa far girare. A togliere gli interstizii nocevoli, tanto il turacciolo B che il rubinetto C, spalmati, ben s'intende, di sostanza grassa, vengono poi ad essere chiusi con sistema idraulico versando nelle infossature C e C' dell'olio ispessito. La storta od il pallone a lunga tubulatura P si congiungono al tubo *b*, saldato al turacciolo B, mediante un turacciolo di sovero e di gomma elastica nel solito modo. I recipienti *d* e *d'* in numero e dimensioni varie vengono collocati sotto la campana entro la traccia segnata sul piatto allo scopo che si trovino esattamente sotto il tubo adduttore pronti a ricevere il distillato.

Si pratica il vuoto in tutto il sistema congiungendolo alla pompa per mezzo del robinetto C.

Dovendo dare al turacciolo B della campana dimensioni alquanto

esagerate pensai di riempirlo nello spazio vuoto con cloruro di calcio allo scopo di far rientrare nell'apparato dell'aria secca ed è perciò che nel punto *b* vi è praticato un foro, che si ottura poi con lana di vetro.

Nella mia pratica trovai molto comodi i palloni a distillazione modificati nel modo indicato dalla figura P. La lunga tubulatura (50-60 cm.) esime dall'uso di refrigerante intermedio fra il recipiente di distillazione ed il collettore perchè si può infilare direttamente la tubulatura del pallone in manicotto comune, togliendo così un'altra congiunzione; oltre a ciò la tubulatura lunga permette, nei molti casi nei quali la sostanza bolle a temperatura alta, di fare a meno del refrigerante.

Il Dott. Angeli in una nota pubblicata in questa Gazzetta Chimica consiglia di riempire tutto il pallone di lana di vetro allo scopo di facilitare la ebullizione nel vuoto. Pur riconoscendo l'utilità del suggerimento, che ancor qualche anno fa imitai, ho però dovuto rilevare ben presto che si perde una quantità notevole di sostanza cho viene trattenuta dalla lana, nè sempre si evita il trabocco: per cui io invece preferisco di introdurre un fascio di fili di vetro sottili e di tale lunghezza che arrivino appena qualche millimetro sotto la bolla nell'interno del collo del pallone, e sopra di questi dispongo un sottile strato di lana di vetro che viene tenuta a posto da un filo di platino abbastanza grosso oppure di vetro pieno con una estremità ravvolta a spirale. La lunghezza dell'asta è tale che essa giunga fin sotto il turacciolo che porta il termometro. Si comprende che quando avvengono i soprassalti, il liquido del pallone non viene spinto più in su dallo strato di lana che lo trattiene, mentre il vapore prosegue la sua via gorgogliando attraverso il liquido, che resta sul diaframma di lana, senza spingerlo oltre la bolla.

Padova. Istituto di Chimica della R. Università. Dicembre 1893.

Solfuro mercuroso Hg^2S;

di U. ANTONY e Q. SESTINI.

(*Giunta il 1 febbraro 1894*).

L'esistenza del solfuro mercuroso fu già ammessa da Sefström [1] e confermata da Brande [2], mentre fu posta in dubbio da Guibourt [3] prima, poi da Barfoed [4] il quale constatò essere il cosiddetto solfuro mercuroso costituito, invece, da una mescolanza di solfuro mercuroso e mercurio metallico nelle proporzioni HgS:Hg.

Le conclusioni di Guibourt e di Barfoed furono accolte comunemente e nei vari trattati di chimica non escluso quello di Gmelin, nonchè nei Dizionarii di Fehling e di Ladenburg è detto che il solfuro mercuroso non esiste e che dalle reazioni per le quali si potrebbe formare, si hanno, invece, i prodotti della sua scomposizione solfuro mercurico, cioè, e mercurio metallico.

A noi parve che tale questione fosse meritevole di essere presa in esame, sperimentando a basse temperature, perchè fu in queste condizioni appunto che uno di noi [5] giunse ad ottenere il solfuro aurico del quale pure, fino ad allora, era stata messa in dubbio l'esistenza.

Dapprima sperimentammo per via umida, al quale scopo facemmo agire l'idrogeno solforato sopra il cloruro, o sopra l'acetato mercuroso sospesi nell' acqua a bassa temperatura. Ad impedire il congelamento dell'acqua preparammo una soluzione di solfato potassico tale che non congelasse a -10^0, che raccogliemmo in due recipienti diversi immersi in un miscuglio frigorifero.

Una porzioue di essa soluzione saturammo con idrogeno solforato, nell'altra sospendemmo il cloruro o l'acetato mercuroso, poi le mescolammo agitando vivamente. Ottenemmo così una polvere nera che, raccolta ed esaminata al microscopio allo stato umido e senza mantenerne la temperatura sotto 0^0 si manifestò costituita

(1) Berzelius, " Traité de chimie „ (Bruxelles 1838) I, 445.
(2) Gmelin-Kraut (1875) III, 756.
(3) Annales de Chimie et de Physique 1.
(4) Jahresberichte 1864, 282.
(5) Gazz. chim. XX, 601.

da una massa nera disseminata di goccioline di mercurio; trattata con acido nitrico vi reagì dando luogo alla formazione di solfuronitrato di mercurio bianco.

Constatato così che la sostanza, per tal modo ottenuta, si comportava come se fosse costituita da mercurio e da solfuro mercurico, abbandonammo le esperienze per via umida e operammo nel modo che appresso.

Preparato del cloruro mercuroso puro e perfettamente secco, lo raccogliemmo entro una canna di vetro che tenevamo immersa in un miscuglio di ghiaccio e sale, e vi facemmo passare una corrente d' idrogeno solforato secco e pur esso raffreddato facendolo circolare entro serpentino immerso nello stesso miscuglio frigorifero.

Per azione d' idrogeno solforato sul cloruro mercuroso a -10^0, ottenemmo solo un parziale annerimento, nè, per quanto ne prolungassimo l' azione, ci fu possibile ottenere il completo annerimento della massa intiera. Questo fatto poteva ripetersi da due cause distinte: o l' idrogeno solforato, a quella temperatura, non esercita che una debole azione sul cloruro mercuroso, oppure, e questo ci parve più probabile, l' acido cloridrico che contemporaneamente si forma, agisce a sua volta sul solfuro prodottosi rendendo così incompleta la reazione. Ad impedire, o almeno ad attenuare, quest'azione pensammo di mescolare all'idrogeno solforato un gas inerte, l'anidride carbonica, nella speranza che essa venendo così a diluire l' acido cloridrico a mano a mano che si forma, ne avrebbe reso più debole, o nulla, l' azione sul prodotto solforato. L' esito corrispose pienamente e in poche ore ottenemmo il completo annerimento dal cloruro mercuroso.

Il prodotto che così si ottiene è una polvere nera pesante. Appena formata e tutt'ora fredda, la ponemmo su di un porta-oggetti (senza copri-oggetti) opportunamente raffreddato e l' esaminammo al microscopio. Dapprima e finchè si mantenne a bassa temperatura, ci si mostrò del tutto uniforme, poi, a poco a poco cominciammo a scorgere disseminati qua e là nella massa dei punti splendenti, che lentamente presero aspetto metallico e continuamente ingrossando ci comparvero come minute goccie che sembravano sgorgare qua e là dalla massa e che infine si rivelarono globuli di mercurio che man mano invasero tutta quanta la polvere sottoposta all'esame.

Trattato il prodotto, appena formato e tuttora freddo, con acido nitrico sotto 0°, vi reagì appena, a caldo si ebbe formazione di solfuro-nitrato, ma nello stesso tempo, constatammo esser passata in soluzione una certa quantità di nitrato mercuroso.

Ripetemmo l' esperimento con acetato mercuroso, pel quale osservammo che esso annerì presto e completamente ancbe senza aver mescolato l' anidride carbonica all' idrogeno solforato; fatto questo che trova la sua spiegazione nella minore energia che l'acido acetico esercita in confronto dell' acido cloridrico. Il prodotto esaminato al microscopio, nelle stesse condizioni, si mostrò del tutto identico al precedente e come quello sì composto con l'acido nitrico.

Fino ad ora non avevamo altro criterio, per giudicare se erasi formato effettivamente del solfuro mercuroso, che l' aspetto uniforme presentato dalla massa al microscopio, nel momento che era ancor fredda e, per assicurarcene, non potevamo nemmeno studiare il suo contegno coi varii reattivi avendone già potuto constatare la facile scomponibilità; d' altra parte l' analisi quantitativa non ci avrebbe fornito alcun dato in proposito, essendo la composizione del solfuro Hg^2S, esattamente corrispondente a quella del miscuglio $HgS + Hg$, che è il prodotto della decomposizione del solfuro mercuroso.

Tentammo allora di agire sul composto solforato da noi ottenuto, e nelle stesse condizioni di temperatura della sua formazione, con qualche reattivo e coglierne così una reazione qualsiasi che ci permettesse di differenziarlo dal solfuro mercurico; e, riferendoci al fatto, già annunziato, che per azione d' idrogeno solforato non si ha il completo annerimento del cloruro mercuroso se non si ricorre alla diluizione con un gas inerte quale l'anidride carbonica, risolvemmo di fare agire l' acido cloridrico gassoso sul composto appena formato.

A questo scopo ripetemmo l' operazione e ottenuto il perfetto annerimento dell' acetato mercuroso, cessammo dal far passare idrogeno solforato continuando la sola corrente di anidride carbonica. Intanto disponemmo di seguito alla canna contenente il composto solforato, e nello stesso miscuglio frigorifero, un' altra con solfuro mercurico preparato per via umida e del tutto secco, poi facemmo passare una corrente di gas acido cloridrico misto ad

anidride carbonica, mantenendo la temperatura di poco inferiore a 0°. Il solfuro mercurico rimase inalterato, il nostro prodotto invece divenne ben presto bianco nel mentre che si sviluppava idrogeno solforato. Quando l'azione dell'acido cloridrico fu esaurita esaminammo il composto bianco formatosi che riconoscemmo costituito esclusivamente da cloruro mercuroso.

La prova ci parve decisiva: infatti da acetato mercuroso per azione d'idrogeno solforato, nelle condizioni accennate, si ottiene una combinazione solforata che può reagire con l'acido cloridrico a dare cloruro mercuroso e idrogeno solforato; — il composto solforato da noi ottenuto è, evidentemente, il solfuro mercuroso Hg^2S.

L'azione dell'acido cloridrico così sperimentata, oltre a darci valida prova dell'esistenza del solfuro mercuroso, ci fornì anche il mezzo di determinare approssimativamente il limite di temperatura fino al quale esso solfuro è stabile, studiandola, in diversi saggi successivi, in ordine alla temperatura alla quale si esercita.

Facendo agire l'acido cloridrico gassoso, misto ad anidride carbonica, sul solfuro mercuroso a temperature successivamente crescenti, potemmo constatare quanto appresso.

A —18°, l'azione è quasi nulla: ciò che ci dimostra che a questa temperatura il solfuro mercuroso è stabilissimo e non reagisce, o quasi, con l'acido cloridrico.

A circa —12°, l'azione è un poco più facile e, sebbene lentamente, pure insistendo a lungo si può giungere ad ottenerla completa.

A temperature superiori l'azione è sempre più pronta, rapida a 0°. Al di sopra di 0° comincia a decrescere nella sua intensità, a + 15 è quasi nulla come a —18°; a 18° e oltre nulla affatto.

Il cessare dell'azione dell'acido cloridrico a temperature prossime all'ordinaria, evidentemente è collegata col fatto della completa decomposizione del solfuro mercuroso, in un miscuglio di solfuro mercurico e mercurio, sul quale l'acido cloridrico non ha più azione. Mentre a temperature successivamente inferiori, tale decomposizione essendo man mano meno accentuata, s'inizia e si fa proporzionatamente più energica l'azione dell'acido cloridrico, azione che si determina poi in tutta la sua intensità a temperature di poco inferiori a 0°, alle quali il solfuro mercuroso sussiste nella sua integrità, per decrescere nuovamente fino a tornare nulle, quando

col diminuire ancora della temperatura, aumenta sempre più la stabilità del solfuro.

Risolta così la questione circa l'esistenza del solfuro mercuroso e circa la sua stabilità in ordine alla temperatura, abbiamo tentato anche di studiare il suo comportamento con alcuni reattivi. Ciò presentava non poche difficoltà inerenti alla facile scomponibilità di esso solfuro in dipendenza della temperatura, ma, ad ogni modo, abbiamo potuto effettuare qualche ricerca, preparando in varii tubi d' assaggio piccole quantità del solfuro, sulle quali, mantenute sempre a bassa temperatura, facevamo poi reagire i varii reattivi pur essi raffreddati.

E così abbiamo potuto constatare quanto segue.

Gli acidi cloridrico e nitrico diluiti, non hanno nessuna azione sul solfuro mercuroso a temperature inferiori a 0°. L'acido nitrico fumante invece l'ossida rapidamente formando nitrato mercurico e liberando solfo che in parte si ossida ad acido solforico.

Ben inteso che se si lascia innalzare la temperatura si hanno con gli acidi ora ricordati, tutte le reazioni già note per un miscuglio di solfuro mercurico e mercurio libero.

Gli idrati alcalini e ammonico non vi hanno azione, e nemmeno il solfuro ammonico.

Il solfuro sodico, e meglio il solfuro potassico, lo disciolgono con tutta facilità in un liquido limpido.

Ben presto però, e meglio se se ne lascia innalzare la temperatura s' intorbida, divien cenerino e deposita poi del mercurio estremamente diviso. In soluzione allora si ha il solfuro mercurico che precipita poi, com'è noto, per azione di acidi, di sali ammoniacali ecc.

Concluderemo quindi:

Che il solfuro mercuroso Hg^2S esiste realmente e può ottenersi per azione d'idrogeno solforato sopra un sale mercuroso a temperature inferiori a 0°.

Che il solfuro mercuroso è stabile soltanto a temperature inferiori a 0°, oltre le quali si scompone in solfuro mercurico e mercurio.

I resultati ora esposti concordano pienamente con quelli di Sefström e di Brande.

Per quanto abbiamo cercato ci è stato possibile ritrovare la memoria originale di Sefström, nè di procurarci il " Quarterly Journal of Science di Londra „ ove fu pubblicato il lavoro di Brande, e quindi non sappiamo in quali condizoni, di temperatura specialmente, essi avranno sperimentato. Però il fatto dell'avere Sefström professato in paesi freddi (Stockolma) ci autorizza a ritenere che la concordanza nei resultati delle sue osservazioni e delle nostre, debba ripetersi dall'aver egli, e forse anche Brande, probabilmente sperimentato a basse temperature, forse senza rilevarne la necessità, dipendendo così dalle variate condizioni di temperatura i resultati opposti ottenuti dagli altri osservatori.

Pisa. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Composti ureidici della parafenilendiamina;

di UGO SCHIFF ed A. OSTROGOVICH.

(*Giunta il 3 febbraro 1894*).

Facendo bollire per qualche ora le soluzioni acquose miste di quantità equimolecolari di dicloridrato di tolidina e di acetato sodico, si ricava, come unico prodotto, del monocloridrato tolidinico, ma non si forma quantità apprezzabile di acetilotolidina.

In un modo alquanto differente si comportano i dicloridrati delle diamine derivanti da un solo nucleo benzenico. Quando una soluzione acquosa quasi concentrata di dicloridrato di parafenilendiamina bolle per 4 o 5 ore con una molecola di acetato sodico, la soluzione si rappiglia col raffreddamento in una poltiglia di cristalli di cloridrato di acetilfenilendiamina

$$C^6H^4\begin{cases} NH \,.\, C^2H^3O & (1) \\ NH^2 .\ HCl & (4) \end{cases}$$

Se sopra la soluzione acquosa bollente di questo cloridrato si fa poi agire una seconda molecola di acetato sodico, questa non agisce più nel medesimo modo. In questa seconda fase si elimina soltanto

l'acido cloridrico e si forma la base moooacetilata libera, ma non si ha il composto diacetilato.

Si ottiene l'acetilfenilendiamina dal cloridrato suddetto, triturandolo con carbonato sodico e poca acqua. Scolorata col carbone, la base monoacetilata cristallizza in aghi fusibili a 162^0, identici col composto fusibile a 161^0 che Nietzki aveva già ottenuto per mezzo della riduzione della paranitroacetanilide.

Acetamidofeniluretane

$$\overset{1}{C^2H^3O . NH . C^6H^4} \overset{4}{. NH} . CO^2 . C^2H^5$$

Due molecole di acetilfenilendiamina, sospese in molto etere anidro, vengono agitate con una molecola di etere clorocarbonico. Dopo due o tre ore la sostanza rigonfia e riempie tutto il liquido di una massa cristallina poco colorata. Si elimina l'etere completamente per distillazione. La massa secca cede all'acqua del cloridrato di acetilfenilendiamina; la parte quasi insolubile nell'acqua consiste nell'uretane suddetto. Cristallizzato dall'alcool e scolorato col carbone, si depone in piccoli prismi duri, fusibili a 202^0,5.

Bollito per un'ora con acido cloridrico poco allungato, si trasforma in *cloridrato di amidofenilenuretane*

$$Cl . H . \overset{1}{NH^2} . C^6H^4 . \overset{4}{NH} . CO^2Et$$

che si depone in aghi per raffreddamento della soluzione. Lo stesso cloridrato si forma in piccola quantità, quando l'etere clorocarbonico agisce direttamente sulla parafenilendiamina sospesa nell'etere. Si scioglie facilmente nell'alcool; scaldato si colora verso 100^0 e fonde, decomponendosi, a 242-244^0.

Il *paramidofeniluretane*, separato dalla soluzione acquosa concentrata del suo cloridrato per mezzo di carbonato sodico in polvere, cristallizza in lunghi aghi incolori fusibili a 72-73^0 ed identici col composto ottenuto da Hager e da Bender nella riduzione del nitrouretane corrispondente.

Uramidofeniluretane

$$C^6H^4\begin{cases} NH \,.\, CO \,.\, NH^2 & (1) \\ NH \,.\, CO^2Et & (4) \end{cases}$$

Alla soluzione acquosa concentrata e raffreddata del cloridrato di amidofeniluretane viene aggiunta la metà del peso di cianato potassico. La soluzione gonfia e forma una massa quasi gelatinosa. Dopo qualche tempo la si estrae, triturando, con poca acqua fredda, nella quale non si scioglie che poco. È invece facilmente solubile nell'alcool e colla lenta evaporazione di questa soluzione si ottengono prismi incolori, insolubili nell'etere e fusibili a 197-198°.

Di(acetilamidofenil)-urea

$$CO(NH \,.\, \overset{1}{C^6}H^4 \,.\, \overset{4}{N}H \,.\, C^2H^3O)^2$$

Quando si fonde l'acetilfenilendiamina con quantità equivalente di urea, rimane intatta la parte acetamidica della base ed i due gruppi amidici dell'urea agiscono, con sviluppo di ammoniaca, sopra i gruppi amidici di due molecole di base. La massa completamente fusa a 120°, viene lentamente riscaldata a 150°, sino a che essa comincia a farsi densa. Il prodotto raffreddato e polverizzato viene estratto per mezzo di acido cloridrico molto allungato a caldo. Il residuo bianco e cristallino è quasi insolubile nei soliti solventi; fonde nel bagno a mercurio a 334°, corretto a 344°.

Evaporando la soluzione cloridrica, proveniente dall' estrazione ed aggiungendo carbonato sodico, si separa una massa cristallina. La cristallizzazione frazionata ed il trattamento coll' acido cloridrico, conducono ad una parte solubile nell'acido e fusibile a 160°, che consiste in acetilfenildiamina non trasformata. La parte assai meno solubile nell'alcool ed insolubile nell'acido fonde verso 350° e consiste in acetamidofenilurea. Questo composto può essere ottenuto molto più facilmente nel modo qui in seguito indicato.

Para-amidofenilurea.

Alla soluzione acquosa fredda di tre parti di cloridrato di acetilfenilendiamina viene aggiunta la soluzione acquosa di due parti

di cianato potassico. Dopo un' ora si evapora la soluzione mista, prima a dolce calore, poi nel vuoto sopra acido solforico. In questo modo si ottengono lunghi prismi sottili di

acetilamidofenilurea, $C^6H^4\begin{cases} NH \,.\, C^2H^3O & (1) \\ NH \,.\, CO \,.\, NH^2 & (4) \end{cases}$

Questo composto è solubile nell' acqua e nell' alcool, insolubile nell'etere e nella benzina. Scolorato per mezzo del carbone, fonde nel bagno a mercurio a 342°, corretto a 354°.

Bollito per mezz'ora con acido cloridrico, si può eliminare l'acetile e si ottiene il

cloridrato di amidofenilurea, $C^6H^4\begin{cases} NH^2 \,.\, HCl \\ NH \,.\, CO \,.\, NH^2 \end{cases}$

Questo sale cristallizza col raffreddamento in iscaglietto facilmente solubili nell' acqua, meno solubili nell' alcool. Scaldato si decompone senza fondere.

Trattando il cloridrato solido con soluzione concentrata di carbonato sodico, si separa la

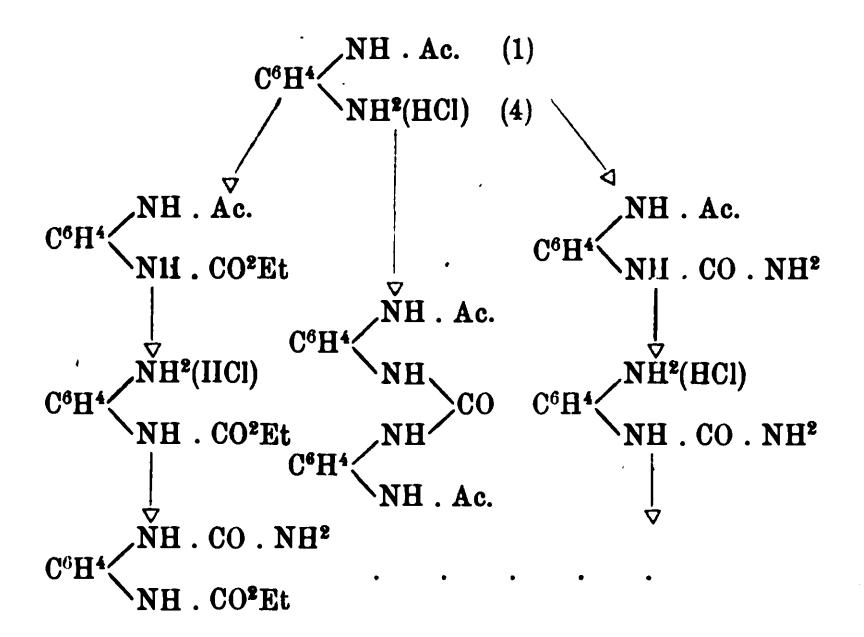
para-amidofenilurea $NH^2 \,.\, C^6H^4 \,.\, NH \,.\, CO \,.\, NH^2$

in forma di una massa colorata quasi amorfa. La si purifica prima dalla benzina bollente e la si cristallizza poi dall'etere. Si presenta allora in isquame incolore, che facilmente si colorano all' aria. È molto solubile nell'acqua e nell'alcool; fonde a 129-130°.

Facendo agire il cianato potassico sul solfato neutro dell'acetilfenilendiamina, soltanto una parte di questa si trasforma in acetilamidofenilurea. Le acque madri di quest' ultima si rappigliano, a maggiore concentrazione, in una massa collosa. Se questa si scioglie in poco alcool e si aggiunge alla soluzione un poco di etere, cristallizzano piccoli aghetti incolori di *bisolfato* di acetilfenilendiamina :

$SO^4H^2(NH^2 \,.\, C^6H^4 \,.\, NH \,.\, C^2H^3O$

Si colora facilmente all'aria e fonde con decomposizione verso 285°.

Il seguente quadro rappresenta la correlazione trai composti brevemente descritti nalla precedente nota preliminare:

Firenze. Istituto di Studi Superiori.

Sull'azione dell'acido nitroso sopra l' etere acetilglutarico ;

di G. BALDRACCO.

(*Giunta il 6 febbraro 1894*).

Fra i derivati sostituiti dell' etere acetacetico finora sottoposti all'azione dell'acido nitroso presentano uno speciale interesse quelli contenenti residui acidi come $-CH_2COOH$, sia per il loro modo di agire con l' acido nitroso perfettamente analogo a quello dell'etere acetacetico e suoi omologhi, sia per i derivati che i prodotti di reazione ottenuti possono fornire.

Per desiderio del Prof. V. Meyer durante la mia breve fermata nel suo laboratorio in Heidelberg io aveva intrapreso lo studio

dell'azione dell'acido nitroso sopra l'etere acetilglutarico

$$\begin{array}{l} CH_3-CO \\ \quad\ | \\ \quad CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5\ , \\ \quad\ | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

studio che ho continuato e condotto a termine in questo Laboratorio.

L'etere acetilglutarico fu preparato secondo il processo di Wislicenus e Limpach ([1]) sostituendo all'impiego della benzina quello dell'alcool ([2]). Distillato alla pressione ordinaria passa per la maggior parte costante fra 266 e 276°, ma è sempre accompagnato da piccole quantità di prodotti di decomposizione che gli comunicano una debole colorazione giallognola. Per evitare questo inconveniente bisogna operare la rettificazione nel vuoto, con che lo si ottiene sotto forma di un liquido perfettamente incoloro, privo di odore e ohe bolle costante fra 219-222° alla pressione di 125 mm. di mercurio.

L'etere β-jodopropionico occorrente fu preparato con buon rendimento (83 %, del teorico) riscaldando in apparecchio a ricadere per circa un' ora p. 30 di acido β-jodopropionico sciolto in p. 45 di alcool assoluto e p. 2 di acido solforico concentrato, e forma un liquido trasparente leggermente colorato in rosso, che bolle costante a 201-202°.

Acido γ-isonitrosoacetilbutirrico.

In una soluzione di 5 gr. di idrato potassico in 100 gr. di acqua, si introducono 5 gr. di etere acetilglutarico, si agita bene e si lascia dare il liquido a sè in luogo non troppo caldo per circa 12 ore. Alla soluzione si aggiungono quindi gr. 2,5 di nitrito sodico sciolti in 60 gr. di acqua, si acidifica il liquido con acido solforico diluito avendo cura di tenere il recipiente immerso nel ghiaccio, si rende la soluzione ancora una volta alcalina con idrato potassico, si acidifica di nuovo fino a reazione nettamente acida, e si esporta il prodotto di reazione formatosi estraendo ripetutamente il liquido con etere. La soluzione eterea seccata su solfato sodico

([1]) Annalen **192**, 128.
([2]) Wolff, Annalen **216**, 127.

deacquificato viene quindi svaporata fino a piccolo volume, ed il residuo versato in una capsula si rapprende tosto in una massa compatta di cristalli leggermente colorati in giallo da piccolissima quantità di olio che vi rimane aderente e che può essere asportato comprimendo il prodotto fra carta bibula. La sostanza viene quindi cristallizzata dal cloroformio bollente in cui è discretamente solubile a caldo e pressochè insolubile a freddo, e si ottiene così in forma di grandi prismi tabulari, incolori, trasparenti che però contengono ancora cloroformio di cristallizzazione (calcolato per $^1/_2$ mol. 27 $^0/_0$, trovato 24 $^0/_0$) ed all' aria sfioriscono rapidamente, perdendo quasi completamente il cloroformio. La sostanza efflorita si fonde al 97-97^0 $^1/_2$ senza decomporsi, si scioglie facilmente nell'etere e nell'alcool già a freddo e nell'acqua scaldando leggermente, nella benzina e nel cloroformio si scioglie discretamente a caldo e pochissimo o quasi nulla a freddo, nel solfuro di carbonio e negli eteri di petrolio è completamente insolubile. La soluzione acquosa reagisce fortemente acida: cogli alcali si produce la colorazione gialla caratteristica dei composti che contengono il gruppo

—CO—C(: NOH)—.

L'analisi fu eseguita su sostanza precedentemente fusa per liberarla completamente dal cloroformio.

I. gr. 0,2954 di sostanza fornirono gr. 0,4936 di CO_2 e gr. 0,1689 di H_2O.

II. gr. 0,2822 di sostanza fornirono gr. 0,4693 di CO_2 e gr. 0,1599 di H_2O.

III. gr. 0,3023 di sostanza fornirono cc. 22,5 di azoto a 15^0 e mm. 735 di pressione.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_6H_9O_4N$
	I.	II.	III.	
C	45,56	45,35	—	45,28
H	6,27	6,29	—	5,66
N	—	—	8,45	8,80

La reazione succede in modo perfettamente analogo come nel-

l'etere metilacetacetico,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ |\ \diagup H \\ C \\ |\ \diagdown CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 \\ COO\ C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} HO|NO \\ \\ HO|H \end{array} = CO_2 + 2C_2H_5OH + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ |\ \diagup NO \\ C \\ |\ \diagdown H \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

e si forma l'acido γ-isonitrosoacetilbutirrico.

Il sale di bario ottenuto trattando l'acido con carbonato di bario e concentrando la soluzione acquosa a b. m. si separa in forma di prismi grossi ben definiti aggruppati spesso in forma di ciuffi.

I. gr. 0,4513 di sale diedero gr. 0,2089 di solfato baritico.

II. gr. 0,4599 di sale perdettero a 100° gr. 0,0465 di acqua e diedero gr. 0,2097 di solfato baritico.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $(C_6H_8O_4N)_2Ba + 3H_2O$
	I.	II.	
Acqua	—	10,11	10,65
Bario	27,21	26,81	27,02

Azione della fenilidrazina.

Aggiungendo alla soluzione acquosa dell'acido γ-isonitrosoacetilbutirrico la quantità calcolata di fenilidrazina sciolta in quanto meno possibile di acido acetico, si separa tosto una sostanza solida in abbondante quantità : si riscalda ancora per mezz'ora circa a 60° per completare la reazione, e si cristallizza il prodotto prima parecchie volte dalla benzina bollente e poi da un miscuglio di 2 parti di alcool per 1 p. di acqua. L' idrazone che così si ottiene si presenta in forma di prismi aciculari, di colore leggermente paglierino che fondono a 168°.

I. gr. 0,2204 di sostanza fornirono gr. 0,4690 di CO_2 e gr. 0,1293 di H_2O.

II. gr. 0,3609 di sostanza fornirono cc. 52 di azoto a 13° e mm. 748 di pressione.

E su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{15}N_3O_3$
	I.	II.	
C	58,03	—	57,83
H	6,51	—	6,02
N	—	16,81	16,86

Azione dell'idrossilamina.

Per far agire l'idrossilamina conviene operare in soluzione alcalina, impiegando il metodo di Auwers.

L' acido γ-isonitrosoacetilbutirrico si scioglie in poca acqua, si aggiungono quindi le quantità calcolate di idrato sodico e di cloridrato di idrossilamina e si lascia stare il liquido a sè per circa 12 ore. La colorazione gialla prodottasi per aggiunta dell'alcali va così via via scomparendo, il liquido diventato perfettamente incoloro si diluisce quindi con acqua e si acidifica fortemente con acido cloridrico diluito; la diossima poco solubile nell'acqua fredda precipita tosto, e si ottiene purissima cristallizzandola una o due volte dall'acqua bollente.

L'acido γδ-diisonitrosocapronico

$$CH_3 . C(NOH) . C(NOH) . CH_2 . CH_2 . COOH$$

così ottenuto, si presenta in forma di piccoli parallelepipedi ben definiti bianco splendenti che fondono a 180° $^1/_2$.

Nell'acqua è pochissimo solubile a freddo, facilmente a caldo e la soluzione reagisce fortemente acida; la soluzione negli alcali è perfettamente incolora.

I. gr. 0,2197 di sostanza fornirono gr. 0,3380 di CO_2 e gr. 0,1218 di H_2O.

II. gr. 0,3791 di sostanza fornirono cc. 53 di azoto a 13° e 743 mm. di pressione.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_6H_{10}O_4N_2$
	I.	II.	
C	41,54	—	41,37
H	6,16	—	5,74
N	—	16,20	16,09

Avendo ancora alcuni grammi di acido γ-isonitrosoacetilbutirrico a disposizione, ho cercato di studiare il suo comportamento verso gli agenti riducenti e verso gli acidi diluiti, i risultati però stante le piccole quantità di sostanza che si aveva per le mani non furono concludenti.

La riduzione operata con zinco ed acido cloridrico secondo il processo usato di Wlengel [1] per la riduzione dell'etere isonitrosoacetacetico, fornì una sostanza che riduce fortemente il liquido di Fehling e i sali di argento, e dà un sale di mercurio e un sale di piombo cristallizzati. Si fonde a 201-202°. Probabilmente ha luogo qui formazione dell'acido chetindicarbonico.

L'acido γ-ieonitrosoacetilbutirrico scaldato in apparecchio a ricadere per 6 ore circa con H_2SO_4 al 15 %, diede una piccolissima quantità di sostanza cristallizzata in forma di aghi appiattiti, colorati in giallo da olio che vi era aderente, e che non ho analizzato.

Torino. Laboratorio di chimica della R. Università. Gennaio 1894.

Sul dosamento della calce e della magnesia;

di O. FORTE.

(*Giunta il 24 dicembre 1893*).

Uno dei problemi più frequenti in chimica analitica è la separazione delle due basi suddette in una soluzione che le contenga

(1) Berichte XV, 1051.

entrambe, purtuttavia, sebbene siano varii i mezzi proposti per tale separazione, sono pochissimi quelli che corrispondono nella pratica, anzi si può dire che solo qualcuno meriti la preferenza ed abbia avuto il controllo di una lunga esperienza da parte dei chimici. Infatti, il metodo generalmente usato per separare le due basi, che si trovassero mescolate in una soluzione, consiste nel precipitare la calce allo stato di ossalato, e nel liquido separato precipitare la magnesia sotto forma di fosfato o carbonato ammonico magnesiaco. Il metodo, in vero, non lascia a desiderare per l'esattezza dei suoi risultati, e, del resto, è il più preciso fra quanti se ne conoscono; però la sua attendibilità dipende in massima parte da una grande accuratezza nell' operare e dall'osservare alcune precauzioni speciali, senza le quali il metodo non è più sicuro.

Anzitutto, perchè non resti disciolto dell' ossalato di calcio, per la contemporanea presenza del cloruro di magnesio, è necessario aggiungere un grande eccesso di ossalato ammonico; ciò produce, d'altra parte, che un po' di magnesia precipiti insieme alla calce, per cui è necessario ridisciogliere in acido cloridrico il precipitato di ossalato di calcio contenente un po' di magnesia e riprecipitarlo di nuovo con ammoniaca e un po' di ossalato ammonico. Inoltre, per dosare la megnasia nei liquidi filtrati, ove trovasi accumulata, così, una grandissima quantità di sali ammoniacali, la quale nuocerebbe alla completa precipitazione della magnesia, bisogna eliminare questi, il che costituisce un' operazione lunga e noiosa e che richiede un'assidua sorveglianza a causa dei pericoli di perdite che presenta. Malgrado ciò, avviene talora che nel residuo, dopo scacciati i sali ammoniacali e fatti gli opportuni trattamenti, si possono ancora svelare delle tracce di calce con l'ossalato ammonico, per cui bisogna attendere ancora molto tempo che la calce continui a precipitare fino a farlo completamente, filtrare di nuovo, ripetere il lavaggio e così continuare.

Per tutti i sopra indicati trattamenti ognuno sa che si richiedono lunghi giorni e luuga serie di operazioni. Ora, ad evitare gran parte di ciò io propongo di applicare un metodo indiretto, il quale non richiede che pochissime operazioni e, nel tempo stesso, non soffre cause apprezzabili di errori.

Principio del metodo.

In quasi tutti i metodi indiretti applicati in analisi per il dosamento di due corpi mescolati, si usa pesare i due corpi e dosare uno dei componenti, ovvero pesarli sotto una data forma di combinazione e dosare la quantità totale del corpo che salifica i due primi, o sostituire uno dei due con l'altro. Così, per un miscuglio di carbonati di calcio e di magnesio, dosando la quantità di anidride carbonica contenuta in un dato peso, si può ottenere la quantità di ciascuna dei due elementi; ma non è facile ottenere da una soluzione i due carbonati allo stato di una perfetta purezza ottenendosi la magnesia sia sotto forma di idrocarbonato, sia di carbonato basico, sia di carbonato ammonico magnesiaco, ed essendo difficile condurla a carbonato neutro di magnesio puro, mentre si sa come nei calcoli indiretti, una piccola differenza possa talora portare dei gravi errori, specialmente, poi, quando uno dei componenti sia contenuto in quantità piccolissima. Il seguente principio, che vado ad esporre, e che, in fondo, entra sempre nel ragionamento dei calcoli indiretti ordinarii, può applicarsi non solo in questo caso, ma in moltissimi altri, e talora potrebbe rendere utili servigi, semplificando parecchi problemi.

In generale, se si conosce il peso di due corpi sotto una forma di combinazione comune qualsiasi, ed il peso degli stessi corpi sotto un' altra forma comune qualunque di combinazione, si può, mediante un calcolo semplicissimo, dedurre la quantità di ciascuno dei componenti. Per ora mi limito ad esporne il caso delle mescolanze di calce e magnesia, riserbandomi di studiare in seguito altri casi analoghi, come potassa e soda, ecc.

Se si conosce il peso di un miscuglio di ossido di calcio e ossido di magnesio, e quello delle due stesse basi trasformate in solfati, si può fare il seguente ragionamento [1].

Siano x ed y i pesi rispettivi di ossido di calcio e ossido di magnesio, P il peso della loro mescolanza, m ed n i pesi rispet-

[1] Nel caso presente si può avere, per differenza la quantità di SO_3 contenuta nei solfati, e così il calcolo rientrebbe in uno di quelli già noti. Ma possono darsi dei casi in cui ciò non è possibile, come per es. dato il peso di un miscuglio di due cloruri e quello dei solfati corrispendenti (come an miscuglio di alcali), ed allora si applica il ragionamento sunnotato.

tivi di solfato di calcio e di magnesio e P′ quello della loro mescolanza, si ha :

$$(1) \qquad x + y = P$$
$$(2) \qquad m + n = P'$$

Ora, i rapporti tra le quantità x ed m e tra y ed n saranno eguali rispettivamente a quelli tra i pesi molecolari degli ossidi di calcio o di magnesio ed i corrispondenti solfati, quindi :

$$x : m = 55,87 : 135,73 \text{ [1]};$$
$$y : n = 40,27 : 120,13;$$

donde :

$$m = \frac{135,73}{55,87} x = 2,42939 \, x \, ;$$
$$n = \frac{120,13}{40,27} y = 2,98311 \, y \, ;$$

Sostituendo nella (2) questi valori si ha :

$$2,42939 \, x + 2,98311 \, y = P'$$

in cui sostituendo ad y il valore P-x, che si ricava dalla (1), si ha:

$$2,42939 \, x + 2,98311 \, (P-x) = P';$$
$$2,42939 \, x + 2,98311 \, P - 2,98311 \, x = P';$$
$$(2,42939 - 2,98311) \, x = P' - 2,98311 \, P;$$
$$-0,55372 \, x = P' - 2,98311 \, P$$
$$0,55372 \, x = 2,98311 \, P - P'$$
$$x = \frac{2,98311 \, P - P'}{0,55372}$$
$$y = P - x$$

Parte sperimentale.

La soluzione da cui son partito per provare il metodo esposto, fu preparata sciogliendo nella quantità necessaria di acido clori-

[1] I pesi atomici adottati nei suddetti calcoli sono i seguenti :

Ca = 39,91 ; S = 31,98
Mg = 24,81 ; O = 15,96

drico diluito del carbonato di calcio e dell'ossido di magnesio debitamente purificati, e diluendo opportunamente il liquido.

Un volume misurato della detta soluzione veniva fortemente concentrato a bagno maria in capsula di platino sino ad avere un residuo di pochi centimetri, che, decantato in un bicchiere, si trattava con una o due gocce di ammoniaca ed un eccesso di soluziono concentrata di carbonato ammonico (preparato sciogliendo gr. 250 di carbonato ammonico del commercio in 360 cm.^{3} di ammoniaca, $\delta = 0,92$, ed acqua da formare 1 litro), e abbandonando il tutto per circa un giorno, agitando spesso con una spatola di vetro.

Trascorso tale tempo il precipitato veniva raccolto su filtro e quivi lavato con un miscuglio di carbonato ammonico ed ammoniaca. Non è necessario staccare meccanicamente, come al solito, le ultime particelle di precipitato che aderiscono al bicchiere, anzi in questo caso speciale, che aderiscono fortissimamente, riesce talora difficilissima tale operazione, invece, dopo aver decantato sul filtro tutto ciò che si può del precipitato, ed aver lavate le particelle che restano, si sciolgono queste in una goccia di acido nitrico diluita con acqua, si versa la soluzione nel crogiuolo tarato dove bisogna, in seguito, mettere tutto il resto del precipitato, si sciacqua il bicchiere aggiungendo le acque di lavaggio, al crogiuolo, il tutto si svapora a secco e si calcina leggermente il residuo.

Avviene quasi sempre che il liquido filtrato dal precipitato dei carbonati contenga ancora disciolta qualche traccia di questi (specialmente di magnesio), e, per ricuperarla, l'ho svaporato completamente a secco in capsula di platino, ho calcinato leggermente il residuo per svaporare la piccolissima quantità di sali ammoniacali che conteneva, l'ho ripreso con soluzione di carbonato ammonico, portato di nuovo a secco, l'ho ripreso con acqua e carbonato ammonico, e raccolto sopra un piccolo filtro separato, o sopra lo stesso filtro contenente la gran parte dei carbonati.

Il precipitato veniva seccato a 100^0, staccato dal filtro e messo nel crogiuolo di platino tarato precedente, aggiuntevi le ceneri dei filtri, scaldato, leggermente prima, sopra una lampada Bunsen, poi più fortemente, ed infine mantenuto per circa 15 minuti al rosso-bianco con la lampada ferruminatoria. Si ottenevano così gli ossidi, che venivano pesati (calcinando nuovamente quasi mai si ebbe apprezzabile variazione nel peso) e quindi trasformati in solfati.

Per la trasformazione degli ossidi in solfati possono seguirsi due maniere. Una prima consiste nel trattare gli ossidi con acqua, versata tutta insieme e non a gocce (per evitare che sia troppo viva la reazione dell'estinzione è utile lasciare prima per qualche tempo il crogiuolo sotto una campana in cui sia una capsulina con acqua calda), si aggiunge dell'acido cloridrico diluito sino a completa soluzione e poi un eccesso di acido solforico diluito. Si scalda dapprima moderatamente, interponendo una rete metallica a distanza fra il fondo del crogiuolo e la fiamma, per espellere l'acido cloridrico, poi un po' più forte per scacciare l' eccesso di acido solforico, ed infine si calcina a fiamma diretta il residuo, ma leggermente per evitare la decomposizione del solfato di magnesio, e si pesa.

Una seconda maniera, molto più comoda e rapida ed egualmente precisa, quando si disponga di soluzione titolate molto esatte, consiste nello sciogliere il residuo di ossidi in un leggero eccesso di acido cloridrico titolato, e determinare l' eccesso di questo con una soluzione parimenti titolata di soda, calcolare la quantità di SO_3 corrispondente all'HCl consumato, e sommarla a quella degli ossidi.

Riporto qui i risultati di quattro determinazioni fatte col metodo indiretto, di cui nelle prime tre la trasformazione in solfati fu eseguita nel primo modo, nella quarta col secondo. Infine, a scopo di confronto ho eseguita una quinta determinazione separando le due basi col metodo ordinario.

I. 250 $cm.^3$ di soluzione, analizzati col metodo indiretto fornirono gr. 0,4981 di miscuglio di ossidi, che, trasformati direttamente in solfati, pesavano gr. 1,3449;

II. 250 $cm.^3$ di soluzione, analizzati egualmente, fornirono gr. 0,4979 di ossidi, che, trasformati direttamente in solfati, pesavano gr. 1,3450;

III. 250 $cm.^3$ di soluzione, analizzati come sopra, fornirono gr. 0,4984 di ossidi e gr. 1,3460 di solfati;

IV. 250 $cm.^3$ di soluzione diedero gr. 0,4982 di miscuglio di ossidi, i quali furono saturati da $cm.^3$ 21,25 di acido cloridrico normale, corrispondenti a gr. 0,8485 di SO_3; quindi il peso dei solfati si calcola gr. 1,3467;

V. 250 cc. di soluzione, analizzati col metodo ordinario, fornirono

gr. 0,2530 di ossido di calcio e gr. 0,6902 di pirofosfato di magnesio.

Operando i calcoli relativi si ha :

	trovato					calcolato
	col metodo indiretto				col metodo ordinario	per 250 cm.^{3} di soluzione
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Ca =	0,1820	0,1809	0,1815	0,1800	0,1809	0,1800
Mg =	0,1470	0,1477	0.1474	0,1487	0,1492	0,1500

Dai suddetti risultati appare come il metodo in esame non sia molto inferiore a quello ordinario per l'esattezza dei risultati; viceversa, però, è, per compenso, molto più rapido, e pertanto mi propongo di applicarlo ai casi comuni (acque naturali, calcari, ecc.), nonchè di occuparmi di altri casi analoghi di separazione indiretta, per i quali ho già iniziate delle esperienze.

Napoli. Istituto Chimico della R. Università. Dicembre 1893.

Nuovo metodo volumetrico di determinazione quantitativa del magnesio;

nota di GIUSEPPE VENTUROLI.

(*Giunta l'8 febbraio 1894*).

Il magnesio si determina per pesate allo stato di solfato, di ossido o più comunemente allo stato di pirofosfato, oppure volumetricamente quando esso si trovi allo stato di ossido o di carbonato. Per eseguire questo saggio, si scioglie, come è noto, l'ossido in un volume noto di acido nitrico normale e si determina colla soluzione alcalina normale l'occesso d'acido non saturato dalla magnesia; così pure operasi se il magnesio si trova allo stato di carbonato, solamente in questo caso conviene, prima di saturare colla soluzione alcalina l'eccesso d'acido nitrico, far bollire la soluzione acida di magnesio, per scacciare l'anidride carbonica sviluppatasi dal carbonato.

Questo metodo, che è anche applicabile, oltre che al magnesio, a tutti i metalli i cui ossidi e carbonati formino sali solubili coll' acido nitrico, esige che il magnesio si trovi allo stato di ossido o di carbonato, condizione che, richiede lunghe manipolazioni. Col metodo da me proposto, si può determinare con sufficiente approssimazione, come si può vedere dalle cifre sottoriportate, il magnesio se trovasi allo stato di sale solubile, purchè la soluzione sia neutra e priva di altri metalli alcalino-terrosi, o pesanti o di sali ammoniacali, condizioni che si verificano nelle determinazioni del magnesio nelle analisi sistematiche.

Questo metodo si fonda sulla proprietà che hanno i sali solubili del magnesio di trasformarsi col fosfato disodico allo stato di fosfato monomagnesiaco:

$$MgSO^4 + Na^2HPO^4 = MgHPO^4 + Na^2SO^4$$

e sulla proprietà che ha il fosfato monomagnesiaco di scindersi, alla temperatura di ebollizione dell'acqua in cui trovasi in fosfato trimagnesiaco, $Mg^3(PO^4)^2$, e iu fosfato biacido di magnesio [1], $MgH^4(PO^4)^2$:

$$4MgHPO^4 = Mg^3(PO^4)^2 + MgH^4(PO^4)^2 \quad ,$$

e quindi sulla determinazione, con soluzione alcalina normale, dell'acidità data dal fosfato diacido di magnesio formatosi.

Dopo molti tentativi, il modo per ottenere i migliori risultati, è il seguente:

Innanzi tutto conviene misurare esattamente la soluzione neutra del sale magnesiaco e tener conto del suo volume, quindi si scioglie in poca acqua una piccola quantità di fosfato disodico cristallizzato purissimo, quantità che per mie esperienze, si può stabilire a gr. 0,045 ogni gr. 0,001 di ossido di magnesio, cioè serve bene una soluzione di fosfato disodico che contenga di questo sale, cristallizzato con 12 molecole di acqua, il centesimo del peso molecolare, quindi gr. 3,58 ogni 100 cent. cubi. Si aggiunge alla soluzione qualche goccia di soluzione alcoolica di fenolftaleina, che

(1) (Schaffner) Gmelin II, 1, pag. 447.

diverrà rossa, avendo il fosfato disodico leggera reazione alcalina, e si fa bollire. Mentre bolle la soluzione del fosfato, si fa in essa cadere goccia a goccia la soluzione del sale di magnesio, fino a che il liquido perda ogni traccia di colorazione rossa, cioè fino a che tutto il fosfato disodico sia stato decomposto dal sale di magnesio aggiuntovi, e questo in tal modo è trasformato in fosfato biacido. A questo punto si pone nella soluzione goccia a goccia della soda decinormale fino ad ottenere il liquido di nuovo leggermente colorato in rosso, ciò che segna il termine dell'operazione. La soda agisce sulla soluzione trasformando il fosfato biacido di magnesio in fosfato monomagnesiaco e in fosfato disodico, il quale, avendo, come si è detto sopra, leggiera colorazione alcalina, colora di nuovo la fenolftaleina :

$$MgH^4(PO^4)^1 + 2NaHO = MgHPO^4 + Na^2HPO^4 + 2H^2O$$

Conviene aver cura di arrestarsi nell'aggiungere altra soda decinormale, appena si manifesti nel liquido leggiera colorazione rossa, giacchè da questo punto l'aggiunta di altra soda non fa che accrescere il tono della tinta, fatto questo dovuto alla trasformazione del fosfato disodico a fosfato trisodico, sale con reazione alcalina più intensa :

$$Na^2HPO^4 + NaHO = Na^3PO^4 + H^2O.$$

Dalla quantità di cent. cubici o frazioni di cent. cub. di soda decinormale, si risale alla quantità di magnesio contenuta nel volume di soluzione magnesiaca impiegata per decolorare la soluzione del fosfato disodico; infatti dalle soprascritte equazioni si vede che 80 di idrossido di sodio corrispondono a 984 di solfato di magnesio ($MgSO^4 + 7$ ag.) o a 160 di ossido di magnesio, o ciò che è lo stesso, che 1 cent. cubico di soda $\frac{N}{10}$, cioè gr. 0,004 di soda, corrisponde a gr. 0,0492 di solfato di magnesio ($MgSO^4+7$ ag.) o a gr. 0,008 di ossido di magnesio.

Molte prove eseguite con metodo e sopra soluzioni titolate di solfato di magnesio, mi hanno dato i seguenti risultati :

Quantità di $MgSO^4$ contenute nel liquido impiegato per decolorare la soluzione di fosfato disodico		$MgSO^4$ trovato
gr. 0,075	. . .	gr. 0,074
„ 0,061	. . .	„ 0,061
„ 0,0235	. . .	„ 0,023
„ 0,0511	. . .	„ 0,051
„ 0,045	. . .	„ 0,0448

Ottenuti questi risultati pel magnesio, volli sperimentare in egual modo pel calcio. Perciò preparai una soluzione normale di cloruro di calcio secco, ed ottenni risultati identici a quelli ottenuti pel magnesio:

Quantità di $CaCl^2$ contenute nel liquido impiegato per decolorare le soluzioni di fosfato disodico		$CaCl^2$ trovato
gr. 0,0416	. . .	gr. 0,0405
„ 0,0299	. . .	„ 0,031
„ 0,0194	. . .	„ 0,0199
„ 0,0149	. . .	„ 0,0138

Ma negli autori trovasi che quando si aggiunge, alla temperatura ordinaria, ad una soluzione di fosfato disodico un'altra soluzione di un sale solubile di calcio, precipita il sale complesso $(PO^4)^3Ca^4H$, mentre il liquido assume reazione acida per la formazione di fosfato diacido di sodio, secondo la seguente equazione:

$$5PO^4Na^2H + 4CaCl^2 = 8NaCl + (PO^4)^3Ca^4H + 2PO^4H^2Na$$

Ho voluto verificare questo fatto, operando come sopra ho detto, ma alla temperatura ordinaria, ed infatti ho trovato che basta la quantità teorica di soda caustica necessaria per la formazione del fosfato disodico, per fare ritornare la colorazione rossa alla fenolftaleina, decolorata dal sale diacido di sodio formatosi, secondo la equazione seguente:

$$2PO^4H^2Na + 2NaHO = 2PO^4Na^2H + 2H^2O\ ,$$

la qual quantità di soda (2 molecole) è corrispondente alla quantità teorica di cloruro di calcio (4 molecole), infatti;

$CaCl^2$ impiegato a decolorare la soluzione del fosfato disodico	$NaHO\frac{N}{10}$ impiegata a fare ritornare il colore rosso
	cent. cub. 0,2, pari (secondo la suesposta equazione) a
gr. 0,0045	$CaCl^2$ gr. 0,00444

Pel magnesio invece la reazione alla temperatura ordinaria suddetta, non avviene come pel calcio, infatti formasi con esso fosfato monomagnesiaco che è abbastanza solubile, infatti, operando sopra piccole quantità di sali, il liquido rimane liquido o quasi, mentre pel calcio intorbida abbondantemente per la precipitazione del sale $(PO^4)^3Ca^3H$; di più per ripristinare la colorazione rossa, dopo la decolorazione operata dall'aggiunta del solfato o altro sale solubile, di magnesio nella soluzione del fosfato disodico, occorre una quantità di soda corrispondente ad una molecola sola di sale magnesio e non a quattro come nel caso del calcio. Infatti ho impiegato in una prova gr. 0,30 di solfato di magnesio per decolorare una soluzione di fosfato disodico, e per fare tornare la colorazione rossa in questa soluzione occorsero cent. cub. 2,42 di $NaHO\ \frac{N}{10}$, cioè gr. 0,097 di soda, corrispondente a una molecola di solfato di magnesio e non a quattro, come pel calcio, infatti :

$$\underset{246}{MgSO^4(+\ 7\ ag.)} + \underset{80}{2NaHO} = Na^2SO^4 + Mg(OH)^2$$

quindi :

$$\frac{80}{246} = \frac{0,097}{0,30}\ \text{approssimativamente.}$$

La lieve differenza in meno osservata nell'impiego della soda (quantità teorica cent. cub. 2,5 = gr. 0,01), devesi alla formazione dell'idrossido di magnesio, che ha anch'esso leggiera reazione alcalina.

Quindi, la decolorazione che avviene della soluzione di fosfato disodico arrossata coll' aggiunta di fenolftaleina, alla temperatura ordinaria, pel fatto dell'aggiunta ad essa del sale magnesiaco, non devesi ad una reazione acida, come nel caso del calcio, ma semplicemente ad una neutralizzazione operata per doppia decomposi-

zione fra il sale magnesiaco e il fosfato disodico, per la quale formansi sali a reazione neutra :

$$PO^4Ha^2H + MgSO^4 = PO^4MgH + Na^2SO^4.$$

Il ritorno poi della colorazione rossa coll' aggiunta della soda, devesi non alla formazione del fosfato disodico, come pel calcio, ma all'eccesso di soda ed anche all'idrossido di magnesio formatosi che reagiscono sulla fenolftaleina.

Riassumendo, l'azione dei sali di calcio, e probabilmente anche di quelli di stronzio e di bario (come mi consta da qualche esperienza eseguita), sul fosfato disodico alla temperatura ordinaria, è dimostrata dalla equazione generale :

$$4M''R^2 + 5PO^4Na^2H = 8NaR + (PO^4)^3M''^4H + 2PO^4H^2Na$$

e di quelli del magnesio, invece, dalla seguente :

$$MgR^2 + PO^4Na^2H = MgHO^4 + 2NaR.$$

Alla temperatura dell' ebollizione della soluzione di sosfato disodico, invece, la seguente equazione generale serve pel magnesio come pel calcio e molto probabilmente anche per lo stronzio e pel bario :

$$4M''R^2 + 4Na^2HPO = M''^3(PO^4)^2 + M''H^4(PO^4)^3 + 8NaR.$$

Concludendo, il metodo da me proposto pel magnesio, è anche, se si vuole, applicabile pel calcio e probabilmente anche per gli altri due metalli alcalino-terrosi, ma riesce più pratico applicandolo al magnesio, giacchè si può porre in opera, come ho detto, anche nelle analisi sistematiche.

Bologna. Laboratorio di Chimica farmac. e tossicol. della R. Università, 1898.

Solfuro di zinco colloidale;

di P. DONNINI.

(*Giunta il 10 febbraro 1894*).

In continuazione allo studio iniziato dai dottori Antony e Lucchesi ([1]) sulla composizione di alcuni solfuri metallici ottenuti nelle condizioni comuni di analisi, feci soggetto di tesi per Laurea in Chimica (1892) quello relativo al solfuro di zinco. Ho ripreso dipoi questo studio e poichè le conclusioni cui son giunto non mi sembrano del tutto prive d'importanza, qui ne riferisco.

Al precipitato che si ottiene per azione di idrogeno solforato o di solfuro ammonico sopra una soluzione ammoniacale di un sale di zinco gli autori assegnano comunemente la formula ZnS con o senza acqua di composizione.

È noto però che il solfuro di zinco così ottenuto non si può facilmente raccogliere e lavare senza che dopo poco tempo il liquido che filtra diventi torbo e a lungo andare lasci depositare del solfuro di zinco passato oltre il filtro. Per ovviare a questo inconveniente Rose ([2]) consiglia di lasciar depositare bene il solfuro di zinco prima di procedere alla filtrazione; Fresenius ([3]) invece, dietro i resultati delle sue esperienze, consiglia di eseguire il lavaggio del precipitato aggiungendo alle acque di lavatura del cloruro ammonico che all'ultimo elimina con acqua contenente solfuro ammonico, e dichiara che il cloruro ammonico è vantaggioso per impedire che i liquidi filtrati nel lavamento passino torbi.

Durante le esperienze condotte allo scopo di determinare la composizione del solfuro di zinco, precipitato nelle condizioni anzidette, ho avuto modo di riconoscere a quale causa debbasi attribuire l'intorbidarsi dei liquidi di lavatura e in qual modo il cloruro ammonico impedisca detto intorbidamento.

Per ripetute esperienze ho potuto constatare che quando il solfuro di zinco raccolto in un pallone si cominci a lavare per decantazione con acqua satura di idrogeno solforato, esso si deposita

([1]) Gazz. chim. XIX, 1889,
([2]) Traité complét de Chimie Analytique, Vol. II.
([3]) Traité d'Analyse quantitative.

bene dapprima, rimanendo limpido il liquido soprastante; però dopo tre o quattro lavature il precipitato si deposita assai più difficilmente e il liquido comincia a rimaner torbo, finchè da ultimo quando i sali ammoniacali sono eliminati non è più possibile separare il precipitato perchè questo si diffonde nel liquido che diviene opalescente, e non se ne deposita più traccia nemmen dopo lungo riposo e raffreddamento. Questo liquido opalescente così ottenuto passa interamente attraverso la carta di un filtro, senza che da esso possa separarsi traccia di precipitato, e sottoposto alla dialisi, nel liquido sottostante alla pergamena non rimane traccia di zinco.

Allo scopo di riconoscere se questo fatto diependeva da variata composizione del precipitato, o perchè diventava semplicemente colloidale per l'assenza dei sali ammoniacali ho determinato in questo liquido il rapporto fra zinco e solfo. Preparatata una soluzione di cloruro di zinco-ammonico con eccesso di ammoniaca la saturai con idrogeno solforato, lavai per decantazione il precipitato ottenuto e quando cominciò a depositarsi più difficilmente vi aggiunsi un forte eccesso di acqua solfidrica. Ottenni così il liquido opalescente già notato che per precauzione filtrai.

Cominciai per eliminare l'idrogeno solforato che vi si trovava disciolto per non incorrere in errore nella successiva valutazione dell'idrogeno solforato di composizione nel caso si trattasse di un solfidrato e a tal uopo vi feci gorgogliare una corrente di un gas inerte fino a che non ebbi più a notare svolgimento di idrogeno solforato. Determinai quindi il rapporto fra zinco e solfo col metodo che appresso. Ne misi porzione in una bottiglia con acido nitrico fumante e chiusi immediatamente la bottiglia per modo che non isfuggisse traccia di prodotti gassosi. Lasciai il miscuglio a sè per varii giorni : quando lo solfo fu separato evaporai a secchezza aggiungendo di tratto in tratto acido nitrico fino a ossidarlo completamente. Dipoi determinai le quantità relative di zinco e di solfo pesando il primo, sotto forma di ossido e il secondo, di solfato baritico, ed ottenni i seguenti risultati :

	trovato %	calcolato per ZnS
Zinco (Zn=64,9)	64,78	67,04
Solfo (S =31,9)	35,21	32,95

dai quali si rileva che il composto solforato dello zinco esistente nel liquido opalescente è più ricco in solfo del composto ZnS.

Per riconoscere se coll' innalzamento della temperatura dal liquido ottenuto si osservava ulteriore sviluppo di idrogeno solforato e in caso affermativo determinarne la quantità, lo riscaldai gradatamente fino all'ebollizione facendovi gorgogliare un gas inerte e disposi l' apparecchio in modo che se vi fosse stato sviluppo di idrogeno solforato questo venendo a passare in una soluzione di nitrato d'argento si potesse fissare e successivamente determinarne la quantità. Ed ebbi infatti produzione di solfuro di argento.

Per l'ebollizione si separò dal liquido opalescente un precipitato bianco nel quale determinai le quantità relative di zinco e solfo col metodo già ricordato. Ebbi questi resultati :

	trovato %	calcolato per ZnS
Zinco	67,02	67,04
Solfo	32,97	32,95

Del precipitato stesso determinai anche la composizione col metodo proposto da Carius pel dosamento dello solfo nelle sostanze organiche ed applicato in casi simili da Antony e Lucchesi (1). Ottenni il resultato che appresso :

	trovato %	calcolato per ZnS
Zinco	67,03	67,04
Solfo	32,96	32,95

Quindi il precipitato che si separa per l' ebollizione del liquido opalescente è il solfuro ZnS.

La quantità di idrogeno solforato sviluppatasi relativamente allo zinco del precipitato separato è tale che si potrebbe ammettere nel liquido opalescente fosse un solfidrato della formola $5ZnS + H^2O$. Un solfidrato però di tale composizione mi sembra poco attendibile e preferisco quindi l' ammettere che l' idrogeno solforato che si svolge dal liquido opalescente coll' ebollizione, non concorra a costituire un solfidrato, ma sia piuttosto la porzione che il gaz inerte non riescì ad asportare a temperatura più bassa. A ciò mi

(1) Loco citato.

conforta il resultato ottenuto sottoponendo alla dialisi lo stesso liquido, come già ricordai, resultato il quale sta ad indicare aversi a che fare con una sostanza colloidale. E come tale infatti si comporta quando vi si aggiungano soluzioni di sali diversi, quali cloruro sodico, cloruro potassico, cloruro ammonico e anche cloruro di zinco; nelle quali condizioni lascia depositare il solfuro di zinco, come avviene in generale per le sostanze colloidali le quali si separano dal liquido in cui sono diffuse per l'aggiunta di sali eterogenei.

E così mi pare possa venire spiegata la difficoltà di lavamento del solfuro di zinco e l' opportunità di aggiungere cloruro ammonico nelle acque di lavatura come consiglia Fresenius. Quando si determina la precipitazione del solfuro di zinco sia per azione di idrogeno solforato in una soluzione di un sale di zinco ammoniacale (come nei comuni processi analitici), sia per azione del solfuro ammonico sopra un sale di zinco, si forma un sale ammoniacale il quale rende completa la precipitazione del solfuro. Quando poi per successivi lavamenti viene a togliersi il sale ammoniacale formatosi, il solfuro di zinco assume un aspetto gelatinoso e va diffondendosi nel liquido, ciò che si evita procurando che sia sempre presente un sale ammoniacale, come consiglia Fresenius.

Eguali resultati ottenni partendo da soluzioni di altri sali di zinco.

Credo quindi poter concludere :

1° che per azione di idrogeno solforato sopra una soluzione ammoniacale di un sale di zinco si ha il solfuro ZnS;

2° che quando il solfuro di zinco è interamente separato da altri sali si diffonde nell'acqua a costituire un liquido colloidale e si deposita nuovamente per l'aggiunta di sali eterogenei;

3° che per questa circostanza è opportuno il suggerimento di Fresenius di aggiungere alle acque di lavatura un sale ammoniacale, o qualunque altro sale, quando si voglia ottenere la completa precipitazione del solfuro di zinco.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Derivati tartarici e citrici della benzilammina;

nota di E. GIUSTINIANI.

(*Giunta il 14 febbraro 1894*).

In seguito alle mie ricerche sopra l'azione dell'acido malico sopra alcune ammine aromatiche ([1]) non avendo potuto riscontrare nè con anilina, nè con o-ep-toluidina formazione di due malimmidi sostituite isomeriche come per la benzilammina, ebbi occasione di studiare il comportamento di altri ossiacidi sopra questa base, specialmente degli acidi tartarico e citrico, allo scopo di verificare se la presenza di due ossidrili alcoolici nel primo e la tribasicità del secondo mi avessero condotto a qualche risultato importante per spiegare l'isomeria delle due malimmidi benziliche.

L'azione del calore sopra il tartrato e citrato acido di benzilammina non dà luogo ad immidocompcsti isomerici e ciò per le due benzilmalimmidi parlerebbe in favore di una isomeria dipendente dalla posizione differente dell' ossidrile malico, quantunque resti a vedersi per quale ragione le altre basi aromatiche non presentino con lo stesso acido uguale comportamento.

Ritornerò sopra questo argomento quando avrò studiato l'azione dell' acido malico su qualche base omologa della benzilammina, specialmente sulla fenetilammina di Bernthsen, che ora sto preparando.

Indipendentemente da tale questione descriverò intanto in questa nota i prodotti dell'azione degli acidi tartarico e citrico sulla benzilammina.

Numerosi tentativi fatti anche in diverse condizioni di temperatura ed in proporzioni molecolari differenti fra i suddetti acidi ed anilina, mi condussero agli stessi composti anilidici già studiati da Arppe ([2]) e da Pebal ([3]) : quindi ho creduto inutile per lo scopo estendere la stessa reazione alle basi omologhe dell'anilina.

Il tartrato di benzilammina riscaldato verso 165^0 dà con elimi-

([1]) Orosi 1892 e Gazz. chim. XXIII, 168.
([2]) Ann. 93, pag. 352
([3]) Ann. 98, pag. 88.
Ann. 99, pag. 85.

nazione di acqua un solo derivato, la *benziltartrimmide* che purificata rappresenta circa l'80 % del prodotto teorico (purchè la temperatura non oltrepassi i 170°), mentre si forma in piccola quantità un prodotto di condensazione amorfo.

Gli alcali caustici a freddo ed in soluzione concentrata attaccano la benziltartrimmide dando il rispettivo *acido benziltartrammico.*

Dal citrato di benzilammina nelle stesse condizioni si ottengono la *monobenzilcitrimmide* e l' *acido monobenzilcitrammico.* A temperatura più elevata (verso 230°) la benzilcitrimmide si scompone in gran parte, ma può dare in piccola quantità il composto aconitico corrispondente, di cui riuscii ad analizzare soltanto un bromoderivalo.

La benzilammina quindi anche rispetto all'acido citrico tende a formare derivati monobasici, mentre risulta dai lavori di Hecht [1] e di Scheider [2] che altre basi aromatiche e grasse reagiscono con acido citrico sempre nella proporzione di non meno di due molecole di base per una di acido.

Benziltartrimmide

$$\begin{array}{l} CH(OH)-CO\diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\quad >N\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4 \\ CH(OH)-CO\diagup \end{array}$$

Pesi equimolecolari di acido tartarico e benzilammina si riscaldano in bagno di acido solforico.

La mescolanza entra in fusione verso 145° : a temperatura superiore svolge molta acqua. Si lascia lentamente salire la temperatura fin verso 165°. Dopo circa un' ora di riscaldamento cessa lo sviluppo gassoso. La massa fusa è colorata in rosso bruno.

Si scioglie in gran parte nell'acqua bollente da cui col raffreddamento si separa una sostanza bianca cristallina che si purifica ricristallizzandola più volte dall' alcool diluito. Quando è pura fonde a 196°.

I risultati delle analisi concordano con la formola $C_{11}H_{11}NO_4$.

(1) Ber. 19, pag. 2614.
(2) Ber. 21, pag. 660.

I. gr. 0,2207 di sostanza dettero gr. 0,1044 di H_2O e gr. 0,4826 di CO_2.

II. gr. 0,2154 di sostanza dettero cc. 12,3 di N a 13° e 757,6 mm = = cc. 11,7 a 0° e 760 mm. corrispondenti a gr. 0,01469754 di N.

E sopra 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C=	59,63	—	59,72
H=	5,25	—	4,97
N=	—	0,82	6,33

È in laminette bianche solubilissime in alcool ed acido acetico, poco nell'acqua fredda e nell'etere.

Cogli alcali caustici in soluzione concentrata si colora leggermente in roseo poi si scioglie anche a freddo, dando il sale alcalino dell'acido corrispondente.

Con acido nitrico fumante dà un derivato nitrurato oleoso giallo.

Acido benziltartrammico

$$\begin{array}{l} CH . OH-CO . NH . CH_2 . C_6H_5 \\ | \\ CH . OH . COOH \end{array}$$

Sciogliendo la benziltartrimmide nella potassa al 30 % a freddo e saturando poi il liquido con acido cloridrico diluito si separa l'acido benziltartrammico in aghi sottili aggruppati bianchi che si ricristallizzano dall'alcool caldo.

Purificato fonde a 166°. Non è conveniente cristallizzarlo più volte dall' acqua poichè specialmente in presenza anche di poco acido cloridrico si trasforma nuovamente nell'immide.

In soluzione neutra dà col nitrato di argento un sale facilmente riducibile che non si presta all'analisi.

I sali alcalini sono solubilissimi.

Una determinazione acidimetrica fatta sul prodotto ricristallizzato dall'alcool dette i seguenti risultati :

Sostanza gr. 0,2322

KOH $\frac{N}{10}$ impiegata cc. 9,7 = gr. 0,05432 di KOH.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
KOH	23,30	23,43

Benziltartrammato baritico. — $(C_{11}H_{12}NO_5)_2Ba + H_2O$. — Si prepara per doppia decomposizione fra il sale potassico e cloruro di bario o meglio facendo bollire l'acido in soluzione concentrata con eccesso di carbonato baritico, filtrando a caldo e lasciando cristallizzare. È in cristalli bianchi splendenti, efflorescenti nel vuoto secco; a 100° diviene anidro.

Gr. 0,2030 di sale secco dettero gr. 0,076 di $BaSO_4$ = gr. 0,0468 di Ba.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
Ba	22,00	22,34

Tanto l'acido benziltartrammico che l'immide si combinano a caldo coi cloruri di acetile e di benzoile, dando i rispettivi composti acetilici e benzoilici che furono analizzati.

Monobenzilcitrimmide

$$C_4H_6O_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

Si ottiene scaldando pesi equimolecolari di acido citrico secco e benzilammina o meglio preparando prima il sale acido mescolando a freddo la quantità calcolata di benzilammina con una soluzione concentrata di acido citrico.

Il citrato di benzilammina cristallizza facilmente in lunghi aghi fusibili a 110°.— Il sale seccato all'aria, viene scaldato in bagno di acido solforico. Verso 110° fonde svolgendo molta acqua di cristallizzazione. A 125° diviene anidro e solidifica di nuovo. Verso 155° fonde nuovamente e svolge acqua colorandosi alquanto in rosso bruno. Dopo circa un'ora di riscaldamento cessa lo sviluppo di acqua, la massa si consolida e rimane tale anche a 170°.

Il prodotto è in gran parte solubile in acqua bollente, da cui

col raffreddamento cristallizza la monobenzilcitrimmide in laminette giallastre.

Si purifica facilmente cristallizzandola due o tre volte dall'acido acetico diluito, scolorando con carbone.

Si scioglie abbondantemente nell' alcool concentrato, poco nell'acqua fredda, fonde completamente a 195^0, ma comincia a rammollirsi a 189^0.

Ecco i risultati analitici :

I. Sostanza gr. 0,2147; CO_2 gr. 0,4704; H_2O gr. 0,099.
II. " " 0,2197 " " 0,4771 " " 0,0995.
III. " " 0,2222 N $\frac{22^0}{761^{mm},5}$ cc. 10 = cc. 9,28 $\frac{0^0}{760 \text{ mm.}}$ =
= gr. 0,011644974 di N.

E sopra 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_{13}H_{12}NO_5$
	I.	II.	III.	
C =	59,75	59,22	—	59,31
H =	5,12	5,03	—	4,94
N =	—	—	5,24	5,32

Anche una determiuazione di grandezza molecolare fatta col metodo di Ostwald in soluzione acquosa dette risultati concordanti con la formola suddetta :

Sostanza gr. 0,970 Innalzamento termometrico 0^0, 04
Solvente gr. 49,7009 Coefficiente d'innalzamento 0,0204

Da cui si ha :

$$\text{p. m.} = \frac{5,2}{0,0204} = 250 \qquad \text{calcolato } 263$$

A freddo cogli alcali caustici si colora in roseo fugace, poi si scioglie : a caldo si scompone svolgendo benzilammina. — Dà con anidride acetica un composto acetilico.

Acido monobenzilcitrammico

$$C_4H_6O_3\langle{}^{CO\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5}_{CO\,.\,OH}$$

Può ottenersi in modo analogo al corrispondente derivato tartarico, però è meno stabile in presenza degli alcali caustici fissi. — È quindi più conveniente prepararlo trattando l' immide con ammoniaca acquosa scaldando leggermente e saturando poi esattamente la soluzione raffreddata con acido acetico. Meglio si ha dal sale baritico (ottenuto sciogliendo l'immide in acqua di barite) scomponendolo con la quantità strettamente necessaria di acido solforico diluito.

È in foglietto bianche lucenti, solubili in acqua, alcool ed etere fonde a 165^0 scomponendosi.

Dà sali alcalini solubilissimi — i sali terroso-alcalini cristallizzano facilmente. — Ne fu analizzato il sale baritico.

Benzilcitrammato baritico, $C_{13}H_{13}NO_6Ba + 2H_2O$. — Piccoli cristalli laminari che perdono acqua a 100^0.

Una determinazione di bario fatta sul sale anidro, dette il seguente risultato :

Sostanza gr. 0,2015—$BaSO_4$ gr. 0,1120 = Ba gr. 0,0662.

	trovato	calcolato
Ba $^0/_0$	32,65	32,93

Monobenzilaconitimmide (?).

Riscaldando lentamente la monobenzilcitrimmide al disopra del suo punto di fusione svolge acqua. A 200^0 circa si colora intensamente in bruno. Verso 250^0 si scompone dando benzilammina, acetone, CO_2 e prodotti empireumatici. Il residuo è bruno, amorfo, insolubile in acqua, solubile in alcool, da cui però si separa in massa resinosa bruna che non cristallizza da alcun solvente, nè si riesce a purificare.

Se invece la temperatura si fa salire rapidamente, senza però oltrepassare i 230^0 e si fa contemporaneamente passare una corrente di CO_2, si ottiene verso la fine un lieve sublimato in fini aghi giallastri o laminette.

Questa sostanza è azotata e addiziona bromo specialmente a caldo, dando un bromocompoato oleoso che però si scompone facilmente svolgendo acido bromidrico.

H nuovo prodotto è solido, biancastro e contiene ancora bromo. La piccola quantità di sostanza mi permise soltanto una determinazione col metodo Piria-Schiff, di cui i risultati sono i seguenti:
Sostanza gr. 0,1510

$$AgNO^3 \ \frac{N}{10} \ \text{cc. } 4,75 = 0,038 \text{ di Br.}$$

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}BrNO_4$
Br $^0/_0$	25,10	24,69

Sebbene la quantità esigua di prodotto non mi permettesse ulteriori indagini, credo possa ritenersi il prodotto per monobromobenzilaconitimmide : ciò starebbe anche in armonia con lo sviluppo di BBr osservato, potendosi ammettere la formazione di un bibromocomposto instabile che si scomporrebbe con eliminazione di HBr come dall'equazione :

$$\begin{array}{l} BrCH\ .\ COOH \\ \quad | \\ BrC\ .\ CO-\diagdown \\ \quad | \qquad\qquad\quad > N\ .\ CH_2\ .\ C_6H_5 \\ CH_2\ .\ CO\diagup \end{array} = HBr + \begin{array}{l} CBr\ .\ COOH \\ \quad \| \\ C\ -\ CO\diagdown \\ | \qquad\qquad > N.CH_2\ .\ C_6H_5 \\ CH_3-CO\diagup \end{array}$$

Napoli. Istituto di Chimica farmac. e tossicol. della R. Università.

Sulla natura del butilcloral;

di M. TARUGI.

(*Giunta il 14 febbraro 1894*).

Nell' anno 1877 R. Schiff (1) avendo preparato il prodotto di addizione dell'ammoniaca al butilcloral vi fece agire l'anidride ace-

(1) Gazz. chim. VII, pag. 513.

tica ed ottenne un acetilbutilcloralamonio col punto di fusione 158°. D'altra parte trovò che combinando il butilcloralio all' acetamide si formava un composto della stessa composizione e che pure fondeva alla temperatura di 158°. Similmente facendo reagire il cloruro di benzoile sul butilcloralammonio otteneva un prodotto identico ad un altro che si poteva preparare addizionando la benzamide al butilcloral. Preparata in un modo o nell' altro la nuova sostanza fondeva a 132°. Qualche tempo dopo il signor Pinner [1] ebbe occasione di preparare nuovamente tanto la butilcloralacetamide che la butilcloralbenzamide, ma egli riscontrò per questi corpi i punti di fusione 170° e 150°.

Vi era dunque contraddizione manifesta tra i due esperimentatori e per decidere la questione hò intrapreso le ricerche che qui riporto e ove mi hanno condotto alla conclusione affatto inaspettata, che tanto l'uno che l'altro dei due osservatori avevano ragione non solo, ma che i loro risultati si completano a vicenda.

Butilcloralacetamide.

Furono fusi e riscaldati insieme quantità equimolecolari di butilcloralidrato e di acetamide e per essere sicuro che niente mi sfuggisse nell' andamento della reazione ho lavorato sempre con grandi quantità di sostanza.

Dopo solidificazione del prodotto, si polverizza e si lava ripetutamente con acqua per levare l' acetamide che vi può essere rimasta, essendosene impiegato un leggero eccesso. Ricristallizzando ora la sostanza estraendola molte volte con l'alcool bollente prima diluito e poi sempre più concentrato e tenendo distinte le varie frazioni di sostanza cristallizzate per il raffreddamento dei vari liquidi, si osserva facilmente che queste porzioni non sono identiche tra loro nè per aspetto, nè per solubilità, nè per il loro punto di fesione.

Le prime frazioni ottenute dall' alcool molto diluito fondono a 158° come aveva indicato R. Schiff e nelle frazioni successive il punto di fusione si alza gradatamente fino verso 170° come aveva indicato Pinner, mentre la solubilità delle sostanze decresce mano

(1) Annalen di Liebig's **179**, pag. 40.

a mano che ne alza il punto di fusione. Si tratta dunque di un miscuglio di almeno due sostanze e mediante la loro diversa solubilità sono riescito a separarle completamente. Estraendo la sostanza primitiva per molte volte con un miscuglio bollente di parti eguali di alcool e di acqua e filtrando a caldo alla pompa, se ne estrae il solo prodotto più solubile, fondente a 158°, mentre rimane indietro l'altro che ricristallizzato dall'alcool bollente fonde a 170°.

Le due sostanze sond isomere e corrispondono tutte e due alla formola della butilcloralacetamide

$$CH_3—C_2HCl_3—CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NHC_2H_3O\end{matrix}$$

All'analisi i due composti fornirono i seguenti risultati:

Prodotto fusibile a 158°.

0,3346 gr. di sostanza diedero 0,3796 gr. di CO_2 e 0,1296 gr. di H_2O.
0,1557 gr. di sostanza consumarono 0,2150 gr. di Ag alla titolazione secondo Vohlard.

Prodotto fusibile a 170°.

0,4705 gr. di sostanza diedero 0,5315 gr. di CO_2 e 0,1869 gr. di H_2O.
0,3540 gr. di sostanza diedero 0,4040 gr. di CO_2 e 0,1400 gr. di H_2O.
0,2757 gr. di sostanza diedero 0,5074 gr. di AgCl.

trovato	per il prodotto a 158°	per il prodotto a 170°	
C %	30,94	31,12	30,80
H %	4,30	4,39	4,41
Cl %	45,37	45,52	—

mentre per $C_6H_{10}Cl_3NO_2$ si calcola:

C %	30,70
H %	4,35
Cl %	45,41

Ottenuto questo primo risultate, che mi diceva bensì che qui si formano due isomeri, ma non mi diceva da quale causa dipendeva questo fenomeno, tanto meno aspettato chè nelle combinazioni delle amidi col cloral ordinario per quanto cercassi non mi fu dato di

trovare niente di simile—ho voluto studiare sotto lo stesso punto di vista anche prodotti di addizione di altre amidi col butilcloral.

Premetto che per potere più facilmente distinguere, descrivendo queste coppie di sostanze isomere, chiamerò α composto quello a punto di fusione più basso e β composto quello a punto di fusione più elevato e così anche i varii prodotti derivanti dall'uno o dall'altro di questi isomeri designerò colle lettere α e β.

Butilcloralbenzamidi.

In modo analogo come ho fatto per la butilcloralacetamide, fu preparata anche la butilcloralbenzamide. La sostanza direttamente ottenuta fonde lentamente tra 130° e 145°; ma ripetendo esattamente le operazioni descritte più sopra, essa si lascia scindere in due prodotti diversi di aspetto e di solubilità ed anche diversi di punto di fusione. Quello più solubile (α) fonde a 135°, quello meno fusibile (β) a 146°. Le due sostanze hanno la stessa composizione centesimale e corrispondono alla formola

$$CH_3-C_2HCl_3-C\begin{matrix}\diagup OH\\ -NHCOC_6H_5\\ \diagdown H\end{matrix}$$

prodotto α :

0,2935 gr. di sostanza diedero 0,4786 gr. di CO_2 e 0,1085 gr. di H_2O.

0,2015 gr. di sostanza diedero 0,2979 gr. di AgCl.

0,2865 gr. di sostanza diedero 0,4108 di AgCl.

prodotto β :

0,5290 gr. di sostanza diedero 0,8747 gr. di CO_2 e 0,2012 gr. di H_2O.

0,4641 gr. di sostanza diedero 0,6700 gr. di AgCl.

0,3933 gr. di sostanza diedero 0,5698 gr. di AgCl.

	trovato per α		trovato per β	
C %	44,47	—	44,41	—
H „	4,10	—	4,22	—
Cl „	36,37	35,47	35,71	35,83

mentre per $C_{11}H_{12}Cl_3NO_2$ si calcola :

C %	44,57
H „	4,05
Cl „	35,31

Butilcloralformanidi.

Per alteriore riprova preparai i prodotti di addizione del butilcloral colla formamide. Ottenni direttamente un composto solido fusibile a 132° (β) ed un altro oleoso e più solubile del primo in un miscuglio di parti eguali di acqua e di alcool. Conservato nel vuoto l'olio lentamente si solidifica e si lascia ricristallizzare dall'acqua calda addizionata d'un terzo d'alcool : punto di fusione 125° (α).

La composizione delle due sostanze è espressa dalla formola :

$$CH_3-C_2HCi_3-C\begin{cases}OH\\NHCOH\\H\end{cases}$$

Prodotto α :

0,5356 gr. di sostanza diedero 0,5374 gr. di CO_2 e 0,1797 gr. di H_2O.

Prodotto β :

0,4123 gr. di sostanza diedero 0,4115 gr. di CO_2 e 0,1372 gr. di H_2O.

	trovato per α	trovato per β	calcolato per $C_6H_8Cl_3NO_2$
Cl %	27,86	27,22	27,21
H „	3,69	3,70	3,63

Mentre dai risultati precedenti pare manifesto che nella combinazione del butilcloral colle amidi si formano sempre due composti isomeri, non posso asserire lo stesso per il prodotto di addizione dell'uretane.

Aggiungendo una goccia di acido cloridrico fumante al miscuglio liquido dei due ingredienti, si ottiene dopo poco il nuovo composto solido e cristallino.

Ho cercato in tutti i modi di scinderlo in due isomeri sottoponendolo più volte a metodiche cristallizzazioni frazionate; ma sempre ho osservato l'unico punto di fusione 118°.

Nello studio ulteriore di questo fenomeno di isomeria mi sono attenuto principalmente alle due butilcloralacetamidi α e β come di più comoda preparazione e di più facile separazione.

Due erano le ipotesi possibili per spiegare queste isomerie sull'esistenza reale delle quali non vi poteva piu essere dubbio alcuno.

Come già fu detto nella nota sopra i *derivati azotati del cloralio*, di R. Schiff e M. Tarugi, le cloralamidi, come del resto tutti i prodotti di addizione semplice alle aldeidi contengono un atomo di carbonio asimmetrico e ciò senza tenere conto che nella formola ora generalmente amessa pel butilcloral e perciò anche per la combinazione coll'acetamide

$$\overset{\text{II}}{CH_3—CHCl}—CCl_2—\overset{\text{I}}{C}(H)(OH)—N(H)—C_2H_3O$$

oltre al carbonio qui designato con (I) e che è comune a tutti questi prodotti di addizione vi è ancora il carbonio (II) che sarebbe asimmetrico anche esso. Ma per la sola presenza del carbonio (I) questa prodotto deve necessariamente esistere in due forme stereometriche diverse. E se i due isomeri osservati fossero prodotti dall'essere la molecola dell'uno immagine specchiale della molecola dell'altro, i due corpi avrebbero dovuto essere otticamente attivi, mentre mi sono assicurato con numerose osservazioni che le loro soluzioni non fanno deviare affatto il piano di polarizzazione della luce.

Rimane adunque sola l'ipotesi che il butilcloral finoggi creduto un corpo omogeneo fosse un miscuglio di due sostanze isomere.

Cercai di scindere i due isomeri ben separati l'uno dall'altro nei loro due componenti, dai quali erano stati prodotti e riuscì nel mio intento, distillandoli con acido solforico diluito con mezzo volume di acqua.

Frattanto così, separatamente la α e la β butilcloralacetamide, insieme ad un po' di acido acetico acquoso, distillano due sostanze incolore ben cristallizzate, mediocremente solubili nell'acqua dell'odore del butilcloralidrato ordinario fondenti ambedue a 78° (punto

di fusione del butilcloralidrato) e che in tutto e per tutto parevano identiche tra loro.

Per maggiore sicurezza ne ho eseguite le analisi seguenti:

α Butilcloralidrato dal composto punto di fusione 158°.

0,6190 gr. di sostanza diedero 0,5600 gr. di CO_2 e 0,2120 gr. di H_2O.

0,4510 gr. di sostanza diedero 1,0057 gr. di AgCl.

β Butilcloralidrato dal composto punto di fusione 170°.

0,8681 gr. di sostanza diedero 0,7843 gr. di CO_2 e 0,2923 gr. di H_2O.

	trovato per l'idrato α	trovato per l'idrato β
C %	24,67	24,64
H „	3,81	3,74
Cl „	55,16	55,39

calcolato per $CH_3—CHCl—CCl_2—CH(OH)_2$

C %	24,80
H „	3,62
Cl „	55,04

Nell' intenzione di cercare se questi due butilcloralidrati che parevano assolutamente identici non avessero qualche diversità ne ho preparati i seguenti derivati.

Tanto l'α che il β idrato trattati con acido nitrico rosso fumante; distillato l' acido nitrico o purificati i residui convenientemente, fornirono due acidi triclorobutirrici di proprietà identiche, ma essendo questi degli acidi molto deliquescenti e perciò difficili a ottenersi assolutamente puri li ho trasformati in eteri etilici mescolandoli ad un ugual volume di alcool assoluto ed altrettanto acido solforico concentrato, e precipitando con acqua dopo poco tempo si ottengongono così due eteri densi incolori, di odore aggradevole bollenti tutti e due esattamente tra 230-232°.

Non soddisfatto ancora ho trattato i due butilcloralidrati con cloridrato di idrossilammina nel modo indicato nella memoria *sulle ossime del cloral e del butilcloral* di R. Schiff e M. Tarugi [1] ed

[1] Gazz. chim. XXI 1891, vol. II, pag. 7.

ho ottenuto due ossime perfettamente bianche, ben cristallizzate di identico aspetto, fondenti ambedue allo stesso termometro e nello stesso bagno a 78°.

Le due ossime trattate con alcali o con anidride acetica si comportano con perfetta uguaglianza secondo quanto fu descritto nella memoria ora accennata.

Dopo tutti questi confronti minuziosi poteva esser sicuro che i due butilcloralidrati ottenuti dalla decomposizione delle butilcloralacetamidi a 158° e a 170° fossero assolutamente identici tra loro e ciò nonostante essi sono assolutamente diversi.

Combinando con acetamide l'α idrato si ottiene *solamente* la butilcloralacetamide fondente nettamente a 158°.

Combinando con acetamide il β idrato si ottiene *solamente* la butilcloralacetamide fondente nettamente a 170°

Esistono certamente due butilcloralidrati diversi; ma la loro isomeria è tanto velata che, per quanto sappiamo finoggi, essa non si palesa che combinandoli con delle amidi, perciò non posso per ora ora fa delle ipotesi che tentino di spiegare i fatti singolari osservati (1).

Pisa. Laboratorio del Prof. Roberto Schiff. Novembre 1893.

Azione del cloruro di solforile sui fenoli e i loro eteri. I;

di A. PERATONER e F. FINOCCHIARO.

(*Giunta il 20 febbraro 1894*).

Nell'ultimo fascicolo dei Berichte (2) sono comparse alcune memorie di Töhl ed Eberhard sul modo come agisce il cloruro di solforile, le quali, per l'affinita dell'argomento, ci obbligano a

(1) Notizie preliminari di questi risultati furono riferite dal Prof. R. Schiff nel Berichte d. d. chem. Ges. **25**, 1891.

(2) Berichte **26**, 2940.

render note le nostre ricerche intorno all'azione del cloruro di solforile sui fenoli e i loro eteri composti [1], esperienze che avremmo preferito di pubblicare solamente dopo avere esteso questo studio a un gran numero di fenoli.

Le ricerche dei citati autori, istituite nell'intento di ottenere dei solfoderivati, dimostrano che il cloruro di solforile reagendo sugli idrocarburi aromatici (o sul tiofene) a temperatura elevata agisce da clorurante; che però, in presenza di cloruro di alluminio, si formano oltre a cloroderivati principalmente i solfoni ed i cloruri dei solfacidi (Pel tiofene derivati di tienilici).

Noi intraprendemmo le nostre esperienze con un altro indirizzo. È noto che i composti 1, 3 — dichetonici, R — CO — CH_2 — CO — R, vengono dal cloruro di solforile trasformati assai facilmente in cloroderivati [2] entrando il cloro nel gruppo metilenico, come hanno dimostrato Hantzsch con Schiffer e con Epprecht per l'etere acetoacetico [3] e uno di noi per l'ossalacetico [4].

$CH_3 . CO . CHCl . CO . OC_2H_5$ — Etere cloroacetacetico

$C_2H_5O . CO . CO . CHCl . CO . OC_2H_5$ — Etere clorossalacetico

Inoltre, prescindendo dall'attuale discussione fra Claisen, Pechmann ecc. da un lato e Nef dall'altro sulla costituzione degli 1, 3— dichetoni liberi, vi sono ragioni per ammettere che nei derivati questi corpi possano assumere ora la forma tautomerica chetonica [5] ora quella ossidrilica R — COH = CH — CO — R [6].

Fra i fenoli, d'altro canto, ve ne sono alcuni che si comportano tanto da composti ossidrilici quanto da chetonici, come risulta dai lavori di Baeyer e di Herzig e Zeisel sulla floroglucina [7] e sulla resorcina [8].

(1) Delle presenti ricerche fu dato un cenno all'Accademia Gioenia di Scienze Naturali in Catania nella seduta del 26 Novembre 1893.

(2) Allihn, Berichte **11**, 567. Peratoner, Gazz. chim. **22**, II, 5, 38, 41.

(3) Berichte **25**, 728; Annalen **278**, 61.

(4) Peratoner, Gazz. chim. **22**, II. 39.

(5) Berichte **25**, 366, 1040; **26**, 1760, 1776; Journ. f. pr. Ch. **37**, 473; **45**, 580; **46**, 189; **47**, 236; Journ. chem. Soc. 1892, 801, 838; Ann. 277; 162.

(6) Annalen **266**, 200; **276**, 52; **277**, 59, 163 nota e ss.; Berichte **19**, 22; Gazz. chim. ital. **21**, I, 292, 301.

(7) Berichte **19**, 159. Monatshefte **9**, 217, 882.

(8) Monatshefte **6**, e **11**, 291, 311. **10**, 147.

Considerando questa certa quale analogia fra gli 1, 3 — dichetoni ed i fenoli a noi è sembrato interessante di studiare l' azione del cloruro di solforile sopra i fenoli estendendo le prime osservazioni, fatte in questo senso da Dubois [1] e da Reinhard [2], in modo da indagare: 1° se tutti i fenoli diano con facilità e a freddo cloroderivati, 2° quale posto vada ad occupare il cloro rispetto all'ossidrile, 3° quale sia il limite della clororazione, 4° se gli eteri composti (acetati, benzoati) che derivano senza dubbio dalla forma tautomerica ossidrilica dei fenoli superiori agiscano in modo simile di fenoli liberi col cloruro di solforile.

Riferendo nella presente nota brevemente sui risultati ottenuti col fenol ordinario, la resorcina, e la floroglucina, noi ci riserviamo lo studio di questa reazione.

Azione sul fenolo. — Secondo Dubois [3] il fenolo dà col cloruro *para-Clorofenol* nel mentre si svolge anidride solfo rosa ed acido cloridrico. Noi abbiamo ripetuto l'esperienza variandone in tutti i modi le condizioni, onde stabilire se questo fenolo clorurato sia l'unico prodotto che si forma.

Abbiamo operato sul fenol solido, come su quello in soluzione eterea o cloroformica impiegando per 1 molecola di esso, una due e tre molecole di cloruro di solforile: e siccome il prodotto durante la reazione si riscalda leggermente da se, abbiamo in alcuni casi mitigato questa raffreddando, in altri invece abbiamo riscaldato a ricadere a bagno maria. Si è ottenuto sempre un prodotto incoloro che lavato con soluzione di carbonato sodico e disseccato distillava totalmente a 216-218° e che raffreddato con sale e neve si solidificava tutto, fondendo poi a 36°.

All'analisi:

I. Gr. 0,1112 di sostanza fornirono gr. 0,1232 di Ag Cl.

II. Gr. 0,2376 di sostanza diedero gr. 0,2645 di Ag Cl.

E per 100 parti:

	trovato		calcolato per C_6H_4ClOH
	I.	II.	
Cloro	27,41	27,54	27,62

(1) Zeitschrift 1866, 705.

(2) Berichte 10, 1525.

(3) Loco citato.

Il prodotto della determinazione I era stato ottenuto da fenol solido e 3 molecole SO_2Cl_2; quello della II da soluzione cloroformica all'ebollizione.

Tutti i campioni del clorofenolo vennero eterificati riscaldando in tubi chiusi a 120° con la quantità calcolata di idrato potassico, joduro di etile ed alcool assoluto. L'etere formatosi nella reazione distillò fino all'ultima goccia fra 209-211° (non corr.); nel miscuglio di neve e sale rimase lungamente liquido, ma si rapprese subito ed intieramente in una massa solida incolora per l'aggiunta di un cristallino ottenuto a parte da una piccola porzione. I cristalli fondevano (a 19° a 21° fonde l'etere di Beilstein e Kurbatow) [1].

Queste esperienze dimostrano senza dubbio alcuno che nell'azione del cloruro di solforile sul fenolo *l' unico* prodotto che si abbia è il *para*-clorofenol.

Azione sul benzoato di fenile.—Grammi 5 di benzoato di fenile, p. f. 67-68°, disciolti in etere vennero aggiunti della quantità di cloruro di solforile corrispondente a 1 molecola. Non osservandosi reazione a freddo la soluzione fu portata all'ebollizione e mantenuta a ricadere fintantochè non fosse cessato un lieve sviluppo di acido cloridrico. La massa incolora rimasta dopo l'eliminazione del solvente fu cristallizzata frazionatamente da alcool ed etere: era costituita tutta da benzoato di fenile inalterato e fusibile a 67-68°.

All'analisi:

Gr. 0,2104 di sostanza fornirono gr. 0,6056, di anidride carbonica e gr. 0,1005 di acqua.

Cioè per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_5COOC_6H_5$
C	78,50	78,78
H	5,31	5,05

Lo stesso risultato si ebbe riscaldando il benzoato direttamente con eccesso di cloruro di solforile a ricadere.

Azione sulla resorcina. — Reinhard [2] che studiò minutamente

(1) Annalen 176, 30.

(2) Loco citato.

la reazione fra resorcina e cloruro di solforile asserisce che la formazione del mono — e del bicloroderivato avviene già a freddo con facilità, che la triclororesorcina solo difficilmente si forma a 100° e infine che la reazione a 150-160° è molta complessa.

Noi possiamo riconfermare pienamente tali risultati, dobbiamo anzi aggiungere che non siamo riusciti ad avere che piccolissima quantità di triclororesorcina operando con grande eccesso di cloruro di solforile secondo il metodo dello stesso Reinhard. Siamo da ciò condotti a ritenere che per l'azione blanda del cloruro, quando cioè non si operi a temperature troppo elevate, due soli atomi di cloro entrano nella molecola della resorcina.

Azione sul dibenzoato di resorcina. — Grammi 5 del dibonzoato di resorcina, $C_6H_4(OCOC_6H_5)_2$, fusibili a 117°, furono aggiunti di tanto etere quanto bastava a discioglierli e di gr. 3 (teoria per 1 mol. 2, 5) di cloruro di solforile. Indi si riscaldò tutto in apparecchio a riflusso per un ora, si eliminò poi l'etere, si sciolse il residuo bruno in alcool decolorando con nero animale e si lasciò cristallizzare lentamente.

Depositaronsi laminette giallognole che ricristallizzate dall'alcool acquoso divennero incolore, e furono riconosciute come acido benzoico per il punto di fusione sito a 119-121° e per l'analisi del sale argentico.

Gr. 0,3600 del sale, ottenuto per precipitazione e disseccato nel vuoto, lasciarono per calcinazione gr. 0,1730 di argento metallico.

Vale a dire in cento parti:

	trovato	calcolato per C_6H_5COOAg
Argento:	48,06	48,21

Le acque madri alcooliche lasciarono per svaporamento un residuo oleoso brunastro che dopo essere rimasto per molto tempo liquido si solidificò istantaneamente con l'aggiunta di un piccolo cristallino di resorcina. La sua identità con la resorcina venne del resto provata dal punto di fusione e dalle sue reazioni caratteristiche. La poca quantità di olio che imbrattava questi cristalli conteneva solamente tracce di cloro.

Risulta quindi che la dibenzoilresorcina dal cloruro di solforile non venne clorurata, ma solamente saponificata in presenza di quel poco di acqua che era contenuta nel solvente non completamente disseccato.

Per dimostrare ciò meglio abbiamo ripetuto l' esperienza con etere anidro distillato sul sodio munendo l' apparecchio a riflusso di un tubo a cloruro di calcio in modo da escludere anche l'azione dell' umidità atmosferica. Il prodotto brunastro solido così ricavato fornì per cristallizzazione frazionata dall'alcool tutta la dibenzoilresorcina inalterata fusibile a 116-117°.

All'analisi:

Gr. 0 3171 di sostanza diedero gr. 0,8736 di anidride carbonica e gr. 0,1358 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_4(OCOC_6H_5)_2$
Carbonio	75,14	75,47
Idrogeno	4,76	4,40

Identico fu il risultato quando escludendo il solvente, triturammo il dibenzoato con grande eccesso di cloruro di solforile lasciando le due sostanze lungamente a contatto.

Concludendo si vede che il dibenzoato di resorcina non è punto alterato dal cloruro di solforile.

Azione sul diacetato di resorcina. 15 grammi del diacetato di resorcina [1], bollente a 278-280° disciolti in grammi 60 di etere assoluto vennero addizionati di gr. 10, 5 di cloruro solforile e riscaldati a ricadere per 1 ora circa. Scacciato il solvente rimase un olio clorurato, denso, di colore giallo d'oro, che nelle varie distillazioni cui fu sottoposto passava sempre tra 280° e 285° (non corr.) lasciando indietro un pò di resina. La quantità di cloro in esso riscontrata (4,35 e 4,80 %) era di molto inferiore a quella richiesta per un cloroderivato di un etere della resorcina. Difatti abbiamo potuto constatare che questo prodotto a punto di ebollizione quasi costante era un miscuglio del diacetato di resorcina inalterato con piccola quantità di un composto che doveva con-

[1] Typke, Bericht 16, 552.

tenere il cloro non nel nucleo aromatico, ma nella catena laterale.

L'olio bollente a 280°-285° fu saponificato con potassa alcoolica al 20 % riscaldando leggermente a bagno maria e versando indi in acqua fredda. Dopo avere neutralizzato la massima parte dell'alcali con acido solforico si svaporò a circa $^1/_3$ di volume; indi si acidificò, si neutralizzò di nuovo con carbonato sodico e si agitò più volte con etere finchè gli estratti non dessero più colorazione azzurra col percloruro di ferro.

Il liquido acquoso riacidificato con acido solforico fu distillato in corrente di vapore d'acqua fino a reazione neutra del distillato; questo venne riscaldato a bagno maria con ossido d'argento, filtrato e svaporato per pesare poi l'acetato d'argento così ottenuto. I residui dell'ossido d'argento trattati con acido nitrico diluito lasciarono indietro piccola quantità di cloruro argentico che fu anche esso pesato.

Della soluzione eterea, dopo svaporamento del veicolo, rimase un residuo non contenente traccia di cloro e caratterizzato come resorcina per tutte le sue proprietà. La quantità ricavatane corrispendova al 90 % circa di quella calcolata per il diacetato $C_6H_4(OCOCH_3)_2$. Lo stesso dicasi a un dipresso per l'acido acetico. Il cloro poi era in quantità poco inferiore a quella già sopra connata (3,5 %) e doveva provenire con somma probabilità da un acido derivante dall'acetico, clorurato, volatile che non siamo riusciti ad isolare, poichè male a ciò si prestano i sali di argento decomponendosi facilmente. Ciò che più d'ogni altra cosa c'importa far notare si è che la resorcina riavuta quasi tutta dall'olio bollente a 280-285° non era affatto clorurata.

Il fatto che per l'azione del cloruro di solforile s'introduce il cloro nell'acetile del diacetato di resorcina non deve arrecare meraviglia alcuna. Casi simili di clorurazione dell'acetile negli eteri si riscontrano non di rado nella letteratura chimica. Così l'acetato di fenile $C_6H_5 . O . CO . CH_3$ dà per azione del pentacloruro di fosforo l'etere triclorovinil-fenilico $C_6H_5 . O . C : CCl_3$ (¹), composto che si forma pure dalla reazione fra il pentacloruro e l'acido $C_6H_5 . O . CH_2 . COOH$ (²).

(¹) Michael Berichte 19, 345.

(²) Michael Journ. f. pr. Ch. [2] 35, 96.

Azione sulla floroglucina. — Il cloruro di solforile agisce assai energicamente sulla floroglucina resinificandola in massima parte; per cui abbiamo mitigata la reazione facendola avvenire in soluzione eterea e raffreddando.

Sopra grammi 5 di floroglucina sciolti in etere assoluto lasciammo gocciolare in due prime esperienze le quantità di SO_2Cl_2 corrispondenti a una e due molecole. Cessato l'abbondante sviluppo di acido cloridrico e di anidride solforosa distillammo il solveste, lavammo il residuo solido brunastro con un pò di acqua fredda e, dopo che così fu quasi scolorato, lo cristallizzammo dall'acqua o dall'acqua alcoolica.

I punti di fusione delle varie frazioni, tutte colorate leggermente in reseo, non erano molto discosti tra loro aggirandosi intorno ai 120°-122°. Riscaldando però prima in stufa a 100° o lasciando nel vuoto sull'acido tutte queste porzioni divennero quasi incolore fondendo poi contemporaneamente a 132-133°. Le proprietà di questa sostanza, le determinazioni di cloro e di acqua di cristallizzazione mostrano che essa è identica alla triclorofloroglucina $C_6Cl_3(OH)_3 + 3\,H_2O$ preparata prima da Webster (1) e poi da Hazura e Benedikt (2). L'analisi I si riferisce al prodotto ottenuto con 1 molecola, la II a quello avuto con 2 molecole di SO_2Cl_2.

I. gr. 0,1945 di sostanza diedero gr. 02962 di AgCl e gr. 0,0038 di Ag metallico.
   Gr. 0,4141 di sostanza disseccata all'aria perdettero a 100° gr. 0,0793 di acqua.

II. gr. 0,1837 di sostanza fornirono gr. 0,2670 di AgCl e gr. 0,0052 di Ag metallico.
   Gr. 1,2484 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,2369 di acqua.

In rapporto centesimale:

	trovato		calcolato per $C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$
	I.	II.	
Cloro	38,25	38,22	37,56
Acqua	19,13	18,97	19,04

(1) Chem. Soc. 47, 423.
(2) Monatshefte 6, 706.

Nelle acque di lavaggio e nelle acque madri delle cristallizzazioni avrebbero potuto trovarsi il mono-o il bicloroderivato della floroglucina. Però il residuo bruno ricavato per svaporamento non conteneva che tracce di cloro essendo formato, come potemmo verificare, da floroglucina poco alterata.

Operando nel modo sopradescritto, ma con l'impiego di 3 molecole di cloruro di solforile, il rendimento in triclorofloroglucina è teoretico ed il prodotto si ha puro già dopo una cristallizzazione dall'acqua bollente.

Gr. 0,2124 di sostanza disseccata all' aria diedero gr. 0,3217 di AgCl.

Cioè in 100 parti.

	trovato	calcolato per $C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$
Cloro	37,47	37,56

Il suo punto di fusione è sito a 133-134°, cioè alquanto al di sopra di quello dato da Hazura e Benedikt, a 129°. Dalla soluzione concentrata in alcool assoluto la triclorofloroglucina cristallizza anidra. Quella deacquificata non riassorbe l'acqua all'aria.

Lasciata a contatto di eccesso di SO_2Cl_2 o più rapidamente riscaldata con esso a bagno maria si converte in un liquido incoloro decomponibile dall'acqua. Probabilmente avviene una scissione analoga a quella che si verifica per l'azione del cloro libero nella quale si formano acidi cloroacetici (1).

Sui prodotti di questa reazione sarà riferito in una prossima nota.

Azione sulla triacetilfloroglucina. — Tre molecole di cloruro di solforile furono aggiunte ad una soluzione eterea anidra di triacetilfloroglucina $C_6H_3(O.CO.CH_3)_3$, preparata secondo Hlasiwetz (2) e fusibile a 104-105°. Dopo qualche tempo si fece bollire in apparecchio a riflusso fino a cessazione dello svolgimento di acido cloridrico che però era assai piccolo.

Una porzione della soluzione versata in capsula fu tenuta a lieve calore finchè fosse eliminato il solvente; il residuo lavato

(1) Hazura e Benedikl loco cit.; Hlasiwetz Annalen **155**, 132.
(2) Annalen **119**, 201.

con acqua e poi cristallizzato dall' alcool diluito aveva il punto di fusione e le altre proprietà della triacetilfloroglucina impiegata. Gr. 0,2566 di sostanza diedero gr. 0,5561 di anidride carbonica e gr. 0,1081 di acqua.

Cioè per 100:

	trovato	calcolato per $C_6H_3(OCOCH_3)_3$
C	59,11	59,09
H	4,68	4,54

Una altra parte della stessa soluzione eterea fu lasciata a svaporare spontaneamente durante la notte. Gli aghi lunghi, incolori, depostisi nel primo tempo, l'indomani si trovarono trasformati in una massa di colore rosso vermiglio, quasi amorfa che conteneva appena traccia di cloro. In essa si constatò la presenza della floroglucina libera; sembra però che l'azione degli acidi inorganici, provenienti dalla decomposizione del cloruro di solforile all' aria umida, non sia limitata alla sola saponificazione del triacetilderivato, ma che essa abbia dato origine a un composto più complesso, forse appartenente al tipo delle floroglucidi condensate, recentemente descritte da Hesse (1). Anche su ciò sarà riferito fra breve.

Da quanto abbiamo esposto risulta anzitutto che nella molecola del fenolo, della resorcina e della floroglucina per l'azione blanda del cloruro di solforile vengono sostituiti tanti atomi di cloro quanto è il numero degli ossidrili liberi. La reazione avviene secondo lo schema:

$$C_6H_{6-n}(OH)_n + nSO_2Cl_2 = C_6H_{6-2n}Cl_n(OH)_n + nSO_2 + nHCl,$$

e la sua energia va aumentando col crescere del numero degli ossidrili nella molecola, tanto che dalla floroglucina non siamo riusciti ad ottenere nè un mono nè un dicloroderivato; ma sempre la triclorofloroglucina.

Da altre esperienze, che sono ancora in corso e che confermano

(1) Annalen 276, 334.

quelle sopra descritte, dovrebbesi poi concludere che l'atomo di cloro va costantemente in posizione *para* rispetto all'ossidrile.

A differenza dei fenoli liberi i loro eteri composti, in cui è determinata ed immutabile la forma ossidrilica del fenolo, non lasciano sostituire affatto cloro dal cloruro di solforile; tutt'al più vengono saponificati in presenza di piccole quantità di acqua.

Questi fatti, a nostro modo di vedere, non si potrebbero spiegare meglio se non ammettendo che tutti i fenoli, anche i monovalenti reagiscano col cloruro di solforile nella forma desmotropica secondaria chetonica, la quale si osserverebbe quì per la prima volta appunto per i fenoli con un solo ossidrile.

Ma noi non vogliamo discutere pel momento i fatti esposti nè dire della portata che possano avere, finchè non avremo raccolto sufficiente materiale sperimentale, e domandiamo solamente che ci si lasci libero per alcun tempo, il campo di queste ricerche.

Notiamo però fin d'ora che l'azione blanda del cloruro di solforile sarebbe un mezzo per diagnosticare in alcuni casi la presenza dell'ossidrile fenico.

Catania. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, Genn. 1894.

Sul potere rifrangente dell'alcolo furanico, dell'acido piromucico e dei suoi eteri;

nota di G. GENNARI.

(*Giunta il 18 febbrajo 1894*).

In una Memoria intitolata: *Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici* R. Nasini e G. Carrara, hanno dimostrato che il furano e il dimetilfurano, in ispecie il primo, si comportano otticamente in un modo assai anormale: hanno cioè un potere rifrangente assai meno elevato di quello che si dovrebbe avere, secondo la teoria di Landolt-Brühl, cosicchè per l'ossigeno si ricaverebbero i seguenti valori per la riga H_α

	formola n	formola n^2
dal furano . . .	0,46	0,78
dal dimetilfurano .	1,55	1,25

Questo fatto si riferisce, sempre secondo le loro esperienze, ai nuclei eterociclici che non abbiano catene laterali molto complicate.

Per suggerimento del prof. Nasini io ho intrapreso lo studio di alcuni derivati del furano e precisamente dell'alcool furanico, dell' acido piromucico e dei suoi eteri allo scopo di indagare quali modificazioni apportino al potere rifrangente del gruppo fondamentale le diverse catene laterali che io introdussi.

Alcuni eteri dell'acido piromucico esaminati furono da me preparati per la prima volta.

Le esperienze ottiche furono eseguite con un eccellente spettrometro di Hildebrand di proprietà del prof. Nasini; i pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4° e le pesate relative furono ridotte al vuoto.

```
                    HC——CH
                    ||  ||
Alcool furanico.    HC  CH . CH2 . OH
                     \  /
                      O
```

Quest' alcool venne preparato secondo il processo di Wissell e Tollens per azione dolla soda sul furfurolo. È un liquide di color giallo d' oro, di odore caratteristico. Bolle alla temperatura di 169°,9-171°,9 (corr.) e alla pressione di mm. 757,4 (ridotta a 0°).

All'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,1985 di sostanza diedero gr. 0,1120 di H_2O e gr. 0,4465 di CO_2.

	trovato	calcolato
C %	61,30	61,22
H %	6,26	6,12

Ne determinai la densità di vapore col metodo di V. Meyer ed ebbi i seguenti risultati :

$$p = 0,0627 \quad v = 15,5 \text{ cc. a } 22^0,5 \quad H = 764 \text{ mm. a } 23^0$$

di qui :

	trovata	calcolata per $C_5H_7O_2$
Densità di vapore riferita all'aria	3,56	3,39

Acido piromucico

```
HC——CH
||    ||
HC    C . COOH
  \  /
   O
```

L'acido piromucico fu preparato col metodo di Volhard, cioè per azione della potassa e permanganato potassico sul furfurolo; lo purificai poi per sublimazione seguendo le prescrizioni del Volhard stesso. Era perfettamente bianco e fondeva esattamente a 132°.

Le determinazioni vennero fatte sopra una soluzione acquosa contenente il 3,264 % di acido, e sopra due soluzioni alcoliche contenenti una il 19,522 %, e l' altra il 25,06 % di acido piromucico.

Il potere rifrangente dei solventi era, per l'acqua

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,33165 \qquad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,20498.$$

Per la soluzione acquosa si ebbe:

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,33365 \qquad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,20592.$$

Per l'alcool: $d_4^{22,7} = 0,79936 \qquad \mu_{H_\alpha} = 1,36085$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,45254 \qquad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,27667.$$

Per la soluzione contenente 19,552 %

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,44293 \qquad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,26691.$$

Per la soluzione contenente 25,06 %

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,43951 \qquad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,26726.$$

Oltre a questi miei risaltati unisco nelle tabelle seguenti quelli avuti dal Kanonnikoff esaminando una soluzione acquosa di acido piromucico contenente il 2,19 % [1].

Piromucato di etile

```
HC——CH
||   ||
HC   C . COOCH3
  \ /
   O
```

Questo etere venne preparato da me per la prima volta col solito processo di preparazione degli eteri, cioè per azione dell'acido cloridrico secco sopra una soluzione di acido piromucico in alcool metilico. Dopo un riposo di dodici ore distillai l'alcool metilico, indi, sciolto il residuo con etere, lo agitai ripetute volte con soluzione di Na_2CO_3 diluita; lavai l'etere con acqua, e separatolo distillai l'etere, asciugai sul cloruro di calcio il residuo che distillai poscia frazionatamente. Si ottiene così un liquido di odore grato, incoloro, denso, che bolle alla temperatura di 181°,3 (corr.) alla pressione di mm. 757,6 (ridotta a 0°) e che diviene giallo alla luce.

All'analisi ebbi i seguenti numeri:

Da gr. 0,2496 di sostanza ottenni gr. 0,5256 di CO_2 e gr. 0,1100 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_6H_6O_3$
C %	57,40	57,14
H %	4,89	4,76

Determinai anche la densità di vapore col metodo di V. Meyer.

I. gr. 0,0641 di sostanza spostarono 13 cc. d'aria a 23° e a 766^{mm},8 di pressione.

II. gr. 0,0378 di sostanza spostarono 7 cc. d'aria a 22° e 762^{mm},6 di pressione.

	I.	II.	calcolata $C_6H_6O_3$
Di qui densità di vapore riferita all'aria	4,29	4,24	4,36

(1) T. Kanonnikoff, " Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen „. Journal für praktische Chemie [1], XXXI, pag. 321, anno 1885.

$$\textit{Piromucato d'etile}\quad \begin{array}{c} HC\!-\!\!-\!CH \\ \| \quad\quad \| \\ H \quad\quad C\,.\,COO\,.\,C_2H_5 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

Questo etere venne preparato collo stesso metodo del precedente seguendo tutte le indicazioni date da R. Schiff e G. Tassinari (¹), e di esso si constatarono tutti i caratteri descritti da Malaguti (²). Le determinazioni di potere rifrangente furono fatte sopra la sostanza sopraffusa, giacchè esso fonde a 34°.

$$\textit{Piromucato di propile}\quad \begin{array}{c} HC\!-\!\!-\!CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC \quad\quad C\,.\,COO\,.\,C_3H_7 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

Il processo di preparazione è perfettamente identico a quello precedentemente descritto. Anche questo etere fu preparato da me per la prima volta, e bolle a 210°,9 (corr.) alla pressione di mm. 759,5 a 0°; ha odore aromatico, è incoloro appena distillato, ma ingiallisce dopo qualche tempo, esposto alla luce.

All'analisi :

Da gr. 0,2168 di sostanza ebbi gr. 0,4963 di CO_2 e gr. 0,1248 di H_2O.

	trovato	calcolato
C °/₀	62,42	62,34
H °/₀	6,39	6,49

Determinai anche la densità di vapore col metodo di V. Meyer. Gr. 0,0794 di sostanza spostarono cc. 12,4 d' aria a 26°,8 ed a 759,3 mm. di pressione a 27°.

	trovata	calcolata per $C_8H_{10}O_3$
Densità di vapore	5,66	5,33

(¹) Gazz. chim. ital. VIII, pag. 298, anno 1878.

(²) Annales de Chimie et Physique 187, LXIV e LXX, pag. 871.

```
                               HC——CH
                               ||    ||
Piromucato di isopropile       HC    C . COO . C3H7
                                 \  /
                                  O
```

Anche per la preparazione di questo etere, pure ottenuto per la prima volta da me, seguii le stesse norme che per i precedenti. Lo ottenni come un liquido d' odore analogo a quello degli altri eteri che imbrunisce dopo un po' di tempo alla luce e che bolle 198°,6 e (corr.) alla pressione di mm. 758,1 a 0°.

All'analisi :

Da gr. 0,2266 di sostanza ebbi gr. 0,5196 di CO_2 e gr. 0,1374 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_2$
C %	62,54	62,34
H %	6,73	6,49

Determinai la densità di vapore col metodo di V. Meyer.

Gr. 0,1106 di sostanza spostarono cc. 17,5 d' aria a 26°,5 ed alla pressione di mm. 761,5 a 27°.

	trovata	calcolata per $C_8H_{10}O_3$
Densità di vapore	5,72	5,33

```
                               HC——CH
                               ||    ||
Piromucato di isobutile        HC    C . COO . C4H9
                                 \  /
                                  O
```

Questo etere, ottenuto da me per la prima volta, venne pure preparato come i precedenti e con le stesse precauzioni. È un liquido incoloro, appena distillato, che imbrunisce all'aria ed alla luce, di odore aromatico. Bolle a 220°,8-222°,6 (corr.) alla pressione di mm. 763,4 a 0°.

All'analisi :

Da gr. 0,2071 di sostanza ebbi gr. 0,4864 di CO_2 e gr. 0,1268 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_9H_{12}O_3$
C %	64,60	64,24
H %	6,76	7,14

Determinai la densità di vapore col metodo di V. Meyer.
Gr. 0,0870 epostarono ce. 12,1 d' aria alla temperatura di 22⁰ ed alla pressione di mm. 765 a 22⁰,5.

	trovato	calcolato per $C_9H_{12}O_3$
Densità di vapore	6,15	5,81

TABELLA I.

Nomo delle sostanze	t	d^t_4	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_β}	μ_{H_γ}	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu_{H_\alpha}+2)d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\gamma}-1}{\mu^2_{H_\alpha}-1}$
Alcool furanico	22°,7	1, 12824	1, 48175	1, 48515	1, 49830	1, 50281	0,42878	0,21259	0,01837	1,05258
Furfurolo	20°	1, 1594	1, 51862	1, 52608	1, 54586	1, 56484	0,4478	0,2616	0,04142	1,10910 (²)
Acido piromucico sol. acquosa [2,19]%	25°,8	1, 00367	1, 33400	1, 33585	1, 34030	—	0,37580 (¹)	—	—	— (³)
" " " " [3,264]%	22°,6	1, 00717	1, 33605	1, 33801	1, 34239	1, 34615	0,39307 (¹)	0,23376 (¹)	—	—
" " " alcool [19,522]%	23°,5	0, 86023	1, 38102	1, 38324	1, 38881	1, 39332	0,40234 (¹)	0,24203 (¹)	—	—
" " " " [25,060]%	23°	0, 38468	1, 38883	1, 39124	1, 39738	1, 40236	0,40391 (¹)	0,23914 (¹)	—	—
Piromucato di metile	21°,4	1, 17858	1, 48244	1, 48706	1, 49956	1, 51105	0,40930	0,24208	0,02428	1,07155
Piromucato di etile	20°,8	1, 11738	1, 47520	1, 47966	1, 49255	1, 50142	0,42528	0,25206	0,02347	1,06636
Piromucato di propile	25°,9	1, 07454	1, 46953	1, 47370	1, 48446	1, 49414	0,43696	0,25942	0,02290	1,06290
Pirumucato di isopropile	23°,7	1, 06548	1, 46418	1, 45815	1, 47876	—	0,43566	0,25907	—	—
Piromucato di isobutile	27°,5	1, 03826	1, 46366	1, 46755	1, 47759	—	0,44667	0,26566	—	—

(¹) I numeri così segnati si riferiscono al potere rifrangente dell'acido piromucico e non alle rispettive soluzioni.

(²) Brühl, Liebig's Annalen Bd. **235**, pag. 1.

(³) **Kanonnikoff, Journal für praktische Chemie. Loco citato.**

TABELLA II.

Nome delle sostanzo	Formula	Peso molecolare	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	Rifrazione molecolare calcolata	Rifrazione atomica dell'O furanico	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	Rifrazione molecolare calcolata	Rifrazione atomica dell'O furanico
Alcool furanico	$C_5H_6O_2$	98	42, 2	43, 2	2, 6	24, 75	25, 36	0, 97
Furfurolo (1)	$C_5H_4O_2$	96	42, 94	41, 00	4, 54	25, 12	24, 04	2, 66
Acido piromucico sol. acquosa [2,19] (2)	$C_5H_4O_3$	112	42, 08	44. 0	0, 88	—	—	—
„ „ „ „ [3,264]	„	„	44, 02	44, 0	2, 82	26, 18	25, 62	2, 14
„ „ „ alcoolica [19,522]	„	„	45, 1	„	3, 9	27, 1	„	2, 14
„ „ „ „ [25,060]	„	„	45, 2	„	4, 0	26, 78	„	3, 06
Piromucato di metile	$C_6H_6O_3$	126	51, 57	51 ,6	3, 77	30, 50	30, 18	2, 74
„ di etile	$C_7H_8O_3$	140	59, 54	59, 20	3, 14	35, 29	34, 74	1, 90
„ di propile	$C_8H_{10}O_3$	154	67, 3	59, 20	3, 3	39, 95	39, 30	2, 13
„ di isopropile	„	„	67, 0	66, 8	3, 09	39, 90	„	2, 23
„ di isobutile.	$C_2H_{12}O_3$	168	5,104	„	3, 44	44, 6	43, 86	2, 18

(1) J. W. Brühl, " Untersuchungen über die Molekularrefraction organischer flüssiger Körper von grossen Farbenzerstreuungsvermögen ". Liebig's Annalen. Bd. CCXXXV, pag. 1, anno 1886. — (2) Kanonnikoff, loco citato.

Dall' esame delle tabelle risulta un fatto notevole che motte sempre più in rilievo come in molti casi il potere rifrangente sia una proprietà assai costitutiva. Non abbiamo qui che dei derivati del furano, ma il comportamento di essi è diversissimo. L' alcool furanico si comporta presso a poco come il furano: i valori trovati sono inferiori assai a quelli calcolati; l' ossidrile di per sè non sembra quindi avere influenza notevole sul comportamento ottico: al contrario per il furfurolo, già studiato dal Brühl, si ha un forte eccesso del valore trovato sul calcolato, ed insieme una elevatissima dispersione; anzi il Brühl pubblicò i dati relativi a questa combinazione appunto per mostrare che se le sue leggi non si verificavano, ciò accadeva solo per sostanze dotate di forte dispersione. Del rimanente il furfurolo mostra quell'esaltamento nel potere rifrangente che si ritrova, e in un grado ancor più elevato, in molte aldeidi aromatiche. Per l'acido piromucico, attenendoci ai dati del Kanonnikoff, avremmo un comportamento analogo a quello dell'alcool furanico: e valori normali avrei attenendomi alle esperienze che ho fatto in soluzione acquosa; ma vista la poca solubilità dell'acido piromucico nell'acqua, non credo che si possa avere completa fiducia in questi numeri, e credo più opportuno di attenermi ai risultati ottenuti colle soluzioni alcooliche; si avrebbe rispetto a queste un comportamento intermedio tra quelle dell'alcool furanico e quello del furfurolo; cioè il potere rifrangente trovato supera il calcolato, ma di quantità minori, e la dispersione avrebbe pure un valore intermedio; ciò mostrerebbe che realmente la causa principale dell' esaltamento del potere rifrangente per le aldeidi sarebbe proprio non solo nel gruppo $C = O$, ma nell' assenza di ossigeno attaccato a quel carbonio aldeidico. Per gli eteri valgono presso a poco le stesse considerazioni che per l'acido; solo le differenze tra i valori trovati e quelli calcolati, pur essendo sempre nello stesso senso, sono più piccole.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Dicembre 1898.

Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello solfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici;

memoria di R. NASINI e G. CARRARA.

(*Giunta il 22 febbrajo 1894*).

I.

Nel 1886 uno di noi insieme col signor A. Scala studiò il potere rifrangente del tiofene ([1]) : fu allora stabilito che la formula generalmente ammessa per questo composto, secondo la quale vi sarebbero in esso due doppi legami tra carbonio e carbonio

```
HC——CH
||    ||
HC    CH
  \  /
   S
```

non andava d' accordo colle esperienze ottiche o per meglio dire colle regolo del Brühl, giacchè da esse esperienze si sarebbe dedotta l'esistenza di un solo doppio legame, quindi pel tiofene l'altra formula

```
HC══CH
|    |
HC——CH
  \  /
   S
```

che pure è tra le possibili, ammettendo implicitamente che il collegamento ciclico speciale.

```
C——C
 \ /
  S
```

non porti nessuna perturbazione alle regole sommatorie del Glad-

([1]) R. Nasini e A. Scala, " Sulla rifrazione molecolare dei solfocianati, degli isosolfocianati e del tiofene ". Rend. della R. Accad. dei Lincei, Vol. I. pag. 617, anno 1886.

stone e del Landolt. Ritenendo come vera la formula con due doppi legami ne risultavano per la rifrazione atomica dello zolfo dei valori assai piccoli 11,35 (formula *n*) 6,51 (formula n^2), mentre lo zolfo che è per le sue valenze legato al carbonio ha rifrazioni superiori in media a 14 (formula *n*) e 7,80 (formula n^2). Nel 1887 C. Knops studiò pure il tiofene, ottenne gli stessi risultati e giunse come è naturale alle stesse conclusioni [1]. Nel lavoro pubblicato or sono due anni da uno di noi insieme col prof. T. Costa [2] fu di nuovo esaminata la questione e fu detto quanto segue:

" Per ciò che riguarda il tiofene attribuendogli, come noi ab-
" biamo fatto la formula generalmente ammessa con due doppi
" legami

```
H—C——C—H
  ||   ||
H—C   C—H
   \ /
    S
```

" si ha per la rifrazione atomica dello zolfo un valore che non si
" accorda con quello dei solfidrati e solfuri, giacchè è molto più
" piccòlo e ciò tanto colla formola *n* che con la n^2: è soltanto nei
" composti ossigenati dello zolfo che si riscontrano valori così bassi.
" Se invece si ammette pel tiofene la formula

```
H—C═══C—H
  |    |
H—C———C—H
   \ /
    S
```

" allora per lo zolfo si avrebbero i numeri 13,80 (formula *n*) e
" 8,32 (formula n^2), che sarebbero perfettamente normali: s'intende
" che bisognerebbe supporre che la concatenazione speciale

```
H—C———C—H
   \ /
    S
```

(1) C. Knop, " Ueber die Molecularrefraction der Isomorien Fumar-Maleinsaüre, Mesacon - Citracon - Itaeonsaüre and dee Thiophens ". Inaugurai Dissertation. Bonn 1887.

(2) R. Nasini e T. Costa, " Sulle variazioni del rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti ". Ricerche eseguite nell' Istituto chimico della R. Università di Roma. Tipografia della R. Acc. dei Lincei, anno 1891 e Gazz. chim.

" non portasse di per sè nessun aumento sul potere rifrangente.
" Ora a noi sembra che, prescindendo da qualsiasi formula di
" struttura sul tiofene, il certo è che esso deve considerarsi come
" costituito analogamente al benzolo per ciò che riguardo il gruppo
" residuo C_4H_4: quindi se al benzolo si attribuisce la formula colle
" valenze centriche al tiofene bisogna assegnare pure quella con
" le valenze centriche; se al benzolo si attribuisce la formula del
" Dewar

```
      C═══C
     ╱     ╲
    C───────C
     ╲     ╱
      C═══C
```

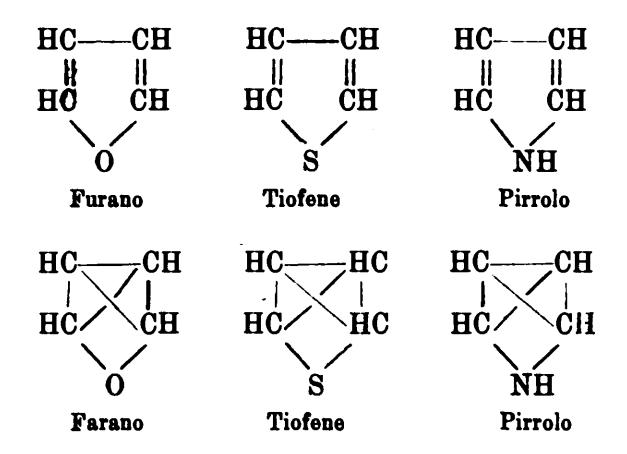
" al tiofene spetterà quella già rammentata

```
H—C═══C—H
  |   |
H—C───C—H
   ╲ ╱
    S
```

" Se finalmente si suppone vera pel benzolo la formula del Kekulé
" ne verrà pel tiofene quella generalmente ammessa con due doppi
" legami. Ma l' essenziale è questo, che al gruppo C_4H_4 debbono
" spettare i due terzi della rifrazione molecolare del benzolo (29,35
" formula *n*, 17,99 formula n^2), a meno che non si vogliono fare
" ipotesi complicate sul diverso valore dei legami nel benzolo: fa-
" cendo in tal modo il calcolo, risulta sempre un valore assai
" piccolo per lo zolfo e precisamente 12,05 per la formula *n*, 8,89
" per la formula n^2; è da notarsi che tali valori dello solfo ven-
" gono ad essere uguali e quelli calcolati, senza tener conto dei
" doppi legami, del gruppo C_2H_2 a cui si sostituisce nel tiofene.

" Non resterebbe altro se non concludere che lo zolfo, veneodo
" a far parte integrale di un nucleo chiuso, assume un potere ri-
" frangente minore. La dispersione del tiofene è di poco superiore
" a quella del solfuro d' allile: ciò starebbe in appoggio alla for-
" mula ordinaria, giacchè anche nel solfuro d' allile vi sono due
" doppi legami. "

Noi ci siamo proposti di esaminare in questo lavoro se è soltanto

lo zolfo che trovandosi a par parte di un nucleo chiuso subisce una tale diminuzione nel potere rifrangente, oppure se anche altri elementi in condizioni analoghe si comportano nello stesso modo: noi pensammo di studiare prima di tutto gli altri nuclei tetrolici, cioè il furano ed il pirrolo che si ritengono, come è ben noto, costituiti analogamente al tiofene ed ai quali perciò vengono attribuite le formule :

oppure con minor probabilità

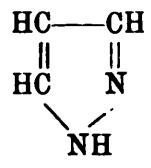
```
HC══CH      HC══HC      HC══CH
|    |      |    |      |    |
HC──CH      HC──HC      HC──CH
  \ /         \ /         \ /
   O           S          NH
```

L'analogia tra i tre composti e i loro derivati è tale che essi debbono sempre rappresentarsi in modo analogo: è bensì vero che il comportamento del tiofene sotto certi punti di vista si allontana da quello del pirrolo e più ancora da quello del furano: così il tiofene si avvicina al benzolo assai più del pirrolo e più del furano, i cui doppi legami partecipano della natura dei legami oleffinici (¹); nondimeno ripetiamo non si possono ammettere delle vere differenze di struttura come si intende comunemente, e, se differenze ci sono, debbono risiedere principalmente nella configurazione delle mole-

(¹) G. Ciamician e A. Angeli, " Sulla configurazione dei nuclei tetrolici ". Rend. R. Acc. dei Lincei Vol. VII, parte I, pag. 241, anno 1891 e Gazz. chim.

cole, nella distanza degli atomi ed in altre delicate particolarità di intima costituzione. Studiati i nuclei eterociclici ed alcuni loro derivati ci parve opportuno di dover esaminare anche altre combinazioni eterocicliche come

```
                  CH                                   CH  CH
                 //\                                  //\ /\\
                HC  CH                               HC  C  CH
la piridina     |   ||        e la chinolina         |   ||  |
                HC  CH                               HC  C  CH
                 \\ /                                 \\/ \ //
                  N                                    N  CH
```

allo scopo di stabilire se le eventuali anomalie nel potere rifrangente fossero peculiari al nucleo tetrolico ovvero più in generale fossero in correlazione col formarsi del nucleo eterociclico; e quindi di esaminare anche alcuni composti idroeterociclici per decidere la questione se la diminuziona nelle costanti ottiche si aveva ancora quando l'elemento estraneo chiudeva un nucleo idrocicl,co. E poichè il prof. L. Balbiano mise a nostra disposizione diversi importanti derivati del pirrazolo

così noi intraprendemmo anche lo studio di queste altre combinazioni eterocicliche, per le quali la presenza simultanea di due atomi di azoto legati fra di loro ci faceva sperare resultati atti a chiarire diversi punti dell'argomento da noi studiato.

Il soggetto da noi preso ad esaminare ci sembra di un certo interesse, perchè può fornire dei dati per la discussione oggi così viva sulla struttura dei composti ciclici. E qui non vorremmo essere fraintesi : noi non pretendiamo in nessun modo di edificare nuove teorie ottiche e molto meno di risolvere in base a soli dati fisici la questione tanto dibattuta della costituzione del penzolo, della naftalina e degli altri nuclei: noi vogliamo soltanto portare un contributo che può essere giovevole alla discussione e nel tempo stesso mostrare di quanta utilità sieno i dati ottici in simili que-

stioni, ove si applichino senza alcun preconcetto. Il nostro contributo riguarda principalmente i composti eterociclici, giacchè per quelli omociclici il potere rifrangente non ha detto che poco sin qui e non sembra che ci sia da sperar molto su di esso. Infatti ciò che vi è di più importante è sempre il fatto scopèrto dal Brühl che nel benzolo vi è un eccesso di rifrazione molecolare, rispetto a quella calcolata colle semplici regole sommatorie, che corrisponde a circa tre volte l'aumento che nella serie alifatica produce un doppio legame tra carbonio e carbonio, argomento questo in favore, non vi è dubbio, della formula del Kekulé: ma però, anche senza tener conto dei molti derivati del benzolo nei quali, per influenze costitutive, la regola del Brühl non si mantiene con esattezza, allorchè si passa a composti benzolici con catene laterali non sature e più ancora quando si passa alla naftalina, all'antracene, al fenantrene e alle combinazioni che a quei nuclei si riferiscono, la regola stessa perde, come è noto, ogni significato e non è più di nessuno appoggio alle formule con doppi legami alterati. Ma anche ammettendo pel benzolo una costituzione diversa da quella indicata dal Kekulé e modificando conseguentemente le formule della naftalina e delle altre sostanze, non si riesce a dare una spiegazione unica degli aumenti nella rifrazione propria a questi gruppi di composti: o si suppongano i legami diagonali o le valenze centriche o in parte i doppi legami e in parte i legami diagonali, resta sempre che l'aumento per la naftalina e più ancora per il fenantrene ecc. è assai maggiore di quello che si può prevedere. Soltanto le formule centriche, sebbene non valgano ad eliminare le difficoltà, nondimeno non si può negare che, dal punto di vista ottico, non offrano un certo vantaggio.

È un vantaggio indiscutibile, ove si modifichi un il primitivo concetto del Bamberger e ci si accosti alle idee espresse dal Ciamician, lo offrono queste formule per mettere d'accordo i resultati delle nostre esperienze ottiche colla costituzione dei nuclei eterociclici.

È noto che il Bamberger [1], estendendo la teoria del Baeyer e dell'Armstrong sulle valenze centriche del benzolo, propose che

[1] Bamberger, " Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Riogsysteme ". Liebig's Aanalen Vol. CCLVII, pag. 1, anno 1890.

le formole della piridina, della naftalina, della chinolina, dell' antracene, del fenantrene ecc. si costruissero sul medesimo schema: le formule da lui proposte sono le seguenti:

```
      CH                 CH                 CH     CH
  HC      CH         HC      CH         HC     C      CH

  HC      CH         HC      CH         HC     C      CH
      CH                 N                  CH     CH
    Benzolo            Piridina            Naftalina
```

```
    CH     CH               CH     CH
 HC     C      CH        HC     C      CH

 HC     C      CH        HC     C       C
    CH     N                CH
    Chinolina                      C      CH

                                  HC      CH
                                      CH
                                  Fenantrene
```

```
      CH     CH     CH
  HC      C      C      CH

  HC      C      C      CH
      CH     CH     CH
          Antracene
```

E partendo dall' assioma, come egli lo chiama ([1]), che *un sistema di valenze centriche può sussistere soltanto come sistema esacentrico*, egli attribuisce al furano, al tiofene, al pirrolo, al pirrazolo ecc. delle formule con le valenze centriche; e perchè il sistema

([1]) E. Bamberger, " Ueber Die Constitution fünfgliedriger Ringsysteme ". Berl. Ber. Vol. XXIV, 1, pag. 1758, anno 1891.

sia esacentrico, ammette che l'ossigeno, lo zolfo, l'azoto(un atomo solo nel pirrazolo) vi figurino con la la loro massima valenza, cioè sieno tetravalenti i due primi, pentavalente il terzo: le formule immaginate dal Bamberger sarebbero le seguenti

HC — CH HC — CH O	HC — CH HC — CH S	HC — CH HC — CH NH	HC — CH HC — N NH
Furano	Tiofene	Pirrolo	Pirrazolo

Le considerazioni principali che spinsero il Bamberger a proporre le formule scritte sopra furono le seguenti, per il pirrolo ed i suoi derivati, il fatto che essi avrebbero proprietà poco basiche, che cioè in altri termini l'azoto in essi contenuto manca di quella facilità di addizionare altri elementi che caratterizza l'azoto trivalente, e che dipende appunto dalla tendenza che esso ha di saturarsi e di funzionare come pentavalente; per il tiofene il Bamberger ricorda che esso, secondo le esperienze di V. Meyer, non addiziona alchili alogenati come fanno i solfuri organici, probabile indizio, secondo la sua opinione, che lo solfo sia già tetravalente. Ammettendo poi le valenze centriche i nuclei con cinque atomi vengono ad avere sotto il punto di vista speciale delle valenze una costituzione analoga a quella dei nuclei a sei atomi, a quella del benzolo: quindi la ragione delle formule del Bamberger.

Il Ciamician ([1]) non è di questa opinione: egli ha dimostrato che la maggior parte dei derivati del pirrolo possono formare dei sali e non crede quindi necessarie di introdurre nella scienza le nuove formule del Bamberger, le quali non avrebbero nessun vantaggio sulle altre e non darebbero nemmeno esse ragione delle differenze che pure ci sono tra il tiofene, il furano, il pirrolo ed i loro derivati; quanto all'ammettere le formule centriche egli crede

([1]) G. Ciamician, " Zur Constitution der Tetrolringe „. Berl. Ber. Vol. XXIV, pag. 2122, anno 1893.

G. Ciamician e C. U. Zanetti, " Sulle proprietà basiche dei pirroli „. Rend. R. Accad. dei Lincei, classe di scienze fisiche ecc. Vol. II, parte I, pag. 518, anno 1893 e Gazz. chim. Vol. XXIII, parte II, pag. 420.

che lo si possa fare senza ricorrere all'ipotesi della valenza massima nell'ossigeno, nello zolfo e nell'azoto.

```
HC———CH    HC———CH    HC———CH
 |\   /|    |\   /|    |\   /|
 |     |    |     |    |     |
 |/   \|    |/   \|    |/   \|
HC     CH  HC     CH  HC     CH
  \   /      \   /      \   /
    O          S         NH
 Furano     Tiofene    Pirrolo
```

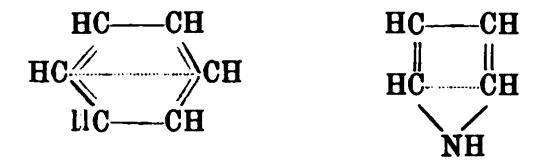
Ma il Bamberger [1] è di opinione che sistemi centrici non possono esserci se non alla condizione di essere esacentrici, e quando un sistema esacentrico addiziona anche due atomi di idrogeno subito le valenze potenziali diventano attuali e si passa a nuclei con legami doppi oleffinici. Secondo il Bamberger l'ipotesi delle valenze centriche perde la sua maggiore importanza, il suo significato quando si estende nel modo proposto dal Ciamician. Fa notare il Bamberger come, lasciando da parte le valenze centriche che, secondo il Ciamician pare che abbiano già fatto il loro tempo, la questione si ridurrebbe ad ammettere nei composti di cui ci occupiamo la tetravalenza dell'ossigeno e dello zolfo e la pentavalenza dell'azoto : le formule in base alla prima ipotesi sarebbero le seguenti :

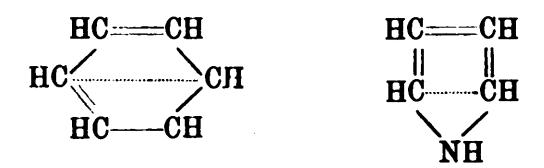
```
HC===CH    HC===CH    HC===CH
|     |    |     |    |     |
HC    CH   HC    CH   HC    CH
  \\ //      \\ //      \\ //
    O          S         NH
 Furano     Tiofene    Pirrolo
```

Per concludere il Bamberger ritiene utile ad ogni modo ammettere la valenza massima degli elementi nei nuclei con cinque atomi, il Ciamician, nella sua nota in collaborazione collo Zanetti, crede la stessa ipotesi superflua e viene alla seguente conclusione che noi riportiamo per intero , perchè di alcune considerazioni svolte ci gioveremo più tardi [2].

(1) E. Bamberger, „Zur Constitution fünfgliedriger Ringsysteme". Liebig's Annalen T. CCLXXIII, pag. 373, anno 1893.

(2) G. Ciamician e C. U. Zanetti, loco citato.

" A noi sembra che l' analogia dell' anello pirrolico con quello
" benzolico ed il difetto di spiccate proprietà alcaline nel primo
" possono trovare espressione sufficiente, anche nella formula ordinaria del pirrolo, con l'azoto trivalente. Comparando quest'ultima con quella del benzolo secondo Kekulé si nota che i due
" anelli sono formati da un radicale C_4H_4 comune ad entrambi

" da un radicale bivalente, che è in un caso il gruppo C_2H_2 e
" nell' altro l' immino NH. Questi due gruppi sono perfettamente
" equivalenti, perchè ciascun di esso possiede due valenze latenti
" che, come le altre quattro dell' anello completo, hanno ordinariamente poca tendenza a rendersi manifeste.

" Secondo Bamberger invece l' analogia fra le formole del pirrolo e del benzolo verrebbe considerata da un altro lato. Oltre
" al radicale comune C_4H_4 vi sarebbe il gruppo tetravalente C_2H_2,
" a cui corrisponderebbe l'immino NH tetravalente anch'esso

" A noi sembra che la vecchia formula generalmente usata rappresenti i fatti sperimentali in modo soddisfacente e dia ragione
" del comportamento chimico del pirrolo, nel limite concesso alle
" formule di struttura, senza bisogno di nuove ipotesi che non
" trovano appoggio in nessun altro fatto all' infuori di quelli per
" cui furono ideate.

" Il carattere peculiare dell' immino pirrolico non è dunque la
" sua tetravalenza. L'azoto in esso è trivalente come sempre, ma
" le sue altre due valenze che nelle ammine ordinarie sono pronte
" a manifestarsi, si trovano in uno stato latente come quelle che
" formano i due doppi legami fra i quattro atomi di carbonio del
" radicale tetrolico C_4H_4. "

Ci siamo un poco estesi su questo argomento e su questa polemica perchè dovremo poi soffermarci su di esso dopo avere esaminati i resultati delle nostre esperienze.

II.

Noi pensammo che per meglio risolvere il problema che ci eravamo posti, era necessario di esaminare le combinazioni meno complesse, possibilmente i nuclei semplici e non i loro prodotti di sostituzione: per questi possono darsi due casi: è noto, e le recenti esperienze fatte da uno di noi [1] lo dimostrano, che spesso, di mano in mano che la molecola va facendosi più complicata anche per sole successive sostituzioni di gruppi alchilici, il potere rifrangente molecolare diventa sempre meno proprietà costitutiva: il potere rifrangente specifico va sempre meno variando per variazioni nella composizione della molecola, predomina allora, diremo così, la parte dovuta alla riunione degli alchili e valgono allora le regole sommatorie entro limiti che possono rientrare negli errori d'osservazione: oppure può accadere che il nuovo gruppo che si sostituisce sia di quelli, come il fenile ed il gruppo aldeidico, che dànno luogo a quell'esaltamento nel potere rifrangente, messo per la prima volta in rilievo da uno di noi, esaltamento spesso imprevedibile e che sino ad ora non sembra essere intimamente collegato con le nostre formule di struttura. In un caso o nell'altro si hanno così delle cause perturbatrici che non permettono di stabilire quale veramente sia l'azione esercitata sul potere rifrangente da quella particolarità di struttura che si considera. È per queste ragioni che noi, affinchè i confronti riuscissero sicuri e utili, abbiamo voluto esaminare oltre il tiofene, anche il furano e il pirrolo: abbiamo poi studiati i corrispondenti derivati 1-4 metilici per vedere se e come la sostituzione del metile all'idrogeno modifica la rifrazione del nucleo fondamentale. Analogamente abbiamo fatto per la piridina che abbiamo confrontato con la picolina, e per la piperidina che abbiamo confrontato con la coniina. Oltre la chinolina abbiamo studiato anche la isochinolina allo scopo

[1] G. Carrara, " Influenza degli alogeni sul valore ottico dei doppi legami ". Gazz. chim. ital. T. XXIII, parte II, pag. 1, anno 1893.

di esaminare se il trovarsi l'azoto in immediato contatto dei due atomi di carbonio centrali del nucleo naftalico produceva sul potere rifrangente lo stesso effetto che il trovarsi in un' altra posizione del nucleo. Per i derivati del pirrazolo, se non ci è stato possibile esaminare il pirrazolo libero, abbiamo però potuto, grazie alla gentilezza del prof. Balbiano, esaminare il composto in cui un solo idrogeno è sostituito dal metile: vedremo a suo tempo a quali conseguenze non giuste si possa giungere se invece si considerano solo i derivati più comuni, quelli cioè in cui il fenile è attaccato all'azoto imminico.

Alcuni fra i derivati azotati che qui esaminiamo erano stati studiati dal Gladstone; nondimeno siamo tornati a fare le esperienze, giacchè il Gladstone, non avendo quasi mai fatto misure rispetto alla riga C (riga Hα); ma sibbene rispetto alla riga A e ad altre dello spettro solare, noi avremmo dovuto mediante la formula di Cauchy dedurre col calcolo i valori μ_{H_α}, la qual cosa senza dubbio comporta una minore esattezza. Dobbiamo del rimanente far osservare che, nella maggior parte dei casi, c'è perfetto accordo tra i resultati nostri e quelli dell' illustre scienziato inglese.

Mentre questo lavoro era già compiuto dal lato sperimentale e lo si scriveva è comparsa una Nota preliminare del prof. Brühl [1] sulla spettrochimica dell' azoto nella quale egli, riportando alcune sue misure sull'1-fenil-3-5-dimetil-pirrazolo, dichiara di volersi riservare questo campo di lavoro a cui attende da anni. Naturalmente noi abbiamo pubblicato i resultati delle nostre esperienze sui composti azotati che entravano nel dominio delle ricerche intraprese, giacchè esse non mirano affatto a stabilire la spettrochimica dell'azoto [2].

[1] J. W. Brühl, " Die Spectrochemie des Stickstoffs (Vorläufige Mittheilung) ". Berl. Ber. T. XXIV, pag. 806, anno 1893.

[2] Debbo osservare che il campo che si vuole riservare il prof. Brühl mi sembra tutt'altro che un campo chiuso o da chiudersi, giacchè sin qui vi hanno lavorato molti e sono stati esaminati moltissimi composti. Fra i lavori più recenti citerò i seguenti: J. H. Gladstone e W. H. Perkin, " On the correspondence between the Magnetic Rotation and the Refraction and Dispersion of Light by Compounds containing Nitrogen ". (Journ. Chem. Soc. Vol. LV, pag. 750,

Alcuni dei composti esaminati furono preparati da noi stessi, altri, provenienti dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino, li purificammo con tutte le cure: sempre determinammo con esattezza il punto d'ebullizione e, quando ci sembrò necessario, facemmo l' analisi e stabilimmo la densità di vapore dei prodotti esaminati. I derivati del pirrazolo ci furono forniti, come abbiamo già detto, dal prof. Balbiano e in stato di completa purezza.

Gli indici di rifrazione furono determinati col metodo delle minime deviazioni prismatiche: ci servimmo di un eccellente spettrometro della fabbrica Hildebrand di Freiberg, il quale strumento permette un'approssimazione direttamente di 10″ e per apprezzamento di 5″. I pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4° e le pesate furono ridotte al vuoto.

anno 1890); in questo lavoro vengono esaminati sessantasette derivati azotati.— R. Loewenkerz, " Ueber die Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen „. (Zeitschr. für physikalische Chemie, Vol. VI, pag. 552, anno 1890); in questa Memoria vengono esaminate circa quaranta combinazioni e l'autore chiude così: " Ich gedenke ein anderes Mal über Verbindungen, die Stickstoff mehrfach " an Kohlenstoff oder mehrfach an Stickstoff gebunden enthalten und über anor- " ganische Nitrite zu berichten „. — R. Bach, " Thermochemie des Hydrazins, nebst eine Bemerkung über die Molekularrefraction einiger Stickstoff verbindungen „. (Zeitschr. für physikalische Chemie, Vol. IX, pag. 241, anno 1892): in questo lavoro, eseguito nel laboratorio del prof. Ostwald, l'A. esamina l' idrato, il cloridrato e il bicloridrato d' idrazina, l' idrossilammina e il suo cloridrato e alcuni cloridrati di basi organiche. — T. Costa, " Sul potere rifrangente molecolare delle carbilammine e dei nitrili „. (Rend. R. Acc. dei Lincei, Vol. VII, parte II, pag. 308, anno 1891): l'A. così chiude il suo lavoro: Spero fra non " molto di fare altre comunicazioni sopra questo argomento, giacchè ho già in- " cominciato lo studio di altri isocianuri specialmente appartenenti alla serie " aromatica „.— F. Zecchini, " Sopra un notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche „. (Rend. R. Acc. dei Lincei, classe di scienze fisiche ecc. Vol. II. parte I, pag. 491 anno 1893 e Gazz. chim. ital. T. XXIII, parte II, pag. 42). La Nota fu da me presentata all'Accademia il giorno 9 aprile 1893.

La questione mi interessa un poco giacchè i due ultimi lavori sono stati eseguiti sotto la mia direzione. Di uno di essi, dell'ultimo cioè, il prof. Brühl non poteva saper nulla perchè pubblicato contemporaneamente al suo (il fascicolo 6° dei Berl. Berichte del 1893, uscì il 10 aprile), ma l'altro poteva conoscerlo giacchè non solo fu pubblicato nei Rendiconti dell' Accademia dei Lincei e nella Gazzetta chimica italiana, ma comparve anche in sunto nei diversi periodici tedeschi. Notisi che il signor Brühl dice proprio che una delle questioni principali

Le costanti di rifrazione da noi adottate in questo lavoro sono le seguenti e si riferiscono alla riga α dello spettro dell'idrogeno.

	Formala $\frac{n-1}{d}$	Formula $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$
C	5,0	2,48
H	1,3	1,04
O (alcoolico)	2,8	1,58
N	5,16	2,71
S	14,10	7,37

Per l'azoto il valore adottato è quello che si ricava dalla piperidina e che non è sensibilmente diverso dal valore medio che vale per le ammine in genere e specialmente per le ammine terziarie: è dunque azoto legato per tre valenze a tre atomi differenti di carbonio: abbiamo scelto questo valore perchè ci è sembrato che l' azoto in tali condizioni sia quello che offre più analogia con l'azoto che fa parte di un nucleo eterociclico e per mettere poi meglio in rilievo, ove sia il caso, le modificazioni nel potere rifrangente dovute al legame doppio tra carbonio od azoto.

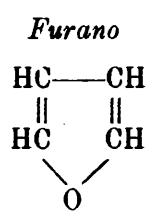
Anche il Brühl [1] nel suo lavoro. *Die Spectrochemie des Stick-*

di cui si occupa, è quella dello studio ottico dei nitriti e che riguardo al valore ottico del doppio legame tra carbonio ed azoto non c'è nessuna esperienza! Ecco le sue parole: " Wie steht es nun bei der sogenn. doppelten Bindung zwischen " Stickstoff un Kohlenstoff? Zur Beantwortung dieser Frage lag bisher gar kein " Beobachtungsmaterial vor ". Io non so se il prof. T. Costa intende di proseguire il lavoro giacchè ciò non è facile a capirsi in una sua Nota pubblicata negli Atti dell' Accademia Medico-Chirurgica di Ferrara, ma ad ogni modo io dichiaro di non ritenermi affatto obbligato dalla pubblicazione del prof. Brühl a non far proseguire nel mio Istituto, ove lo creda opportuno, tanto il lavoro del Costa che quello dello Zecchini. Del rimanente non posso che associarmi all' opinione del prof. Ostwald, il quale in una sua recensione di una Nota preliminare del signor Lellmann, che accennava a volersi riservare un campo di lavoro, così si esprimeva: " Es ist auf lebhafteste zu bedauern, dass die leidigo Praxis " des Reservirens best immter Forschungsgebiete auch in der physikalischer Che" mie Platz zu greifen beginnt. Solche Ansprüch welche dem Fortschritt der " Wissenschaft nur nachtteilig sein können, wordou in der Physik nio erhoben ". (Zeitschrift für physikalische Chemie T. IV, pag. 576 in principio, anno 1889).

R. Nasini.

(1) Berl. Berichte, Vol. XXVI, pag. 807, anuo 1893.

stoffs, ha adottato questo numero per i confronti. Quanto allo zolfo abbiamo adottato i valori medi che si ricavano dallo studio fatto da uno di noi (¹) sopra i solfuri e i solfidrati organici.

Non ci siamo occupati in questa memoria dell'acido piromucico, dei suoi eteri, e del furfurolo. L'acido piromucico fu studiato in soluzione acquosa diluitissima dal Kanonnikoff (²), il quale trovò per il suo potere rifrangente un numero eccezionalmente basso, ma non sappiamo quanto tali dati sieno attendibili: invece per il furfurolo, che è molto dispersivo e che fu studiato dal Brühl (³), si hanno esperimentalmente dei valori che superano assai i calcolati. Il signor G. Gennari, laureando in chimica, ha studiato otticamente in questo laboratorio l'acido piromucico e diversi suoi eteri, alcuni dei quali preparati da lui per la prima volta: quanto prima saranno pubblicati i resultati delle sue ricerche.

Furano

Il furano fu preparato facendo agire la calce sodata sul piromucato baritico.

È un liquido incoloro, mobile che bolle alla temperatura di 32°. Una determinazione di densità di vapore col metodo di V. Meyer dètte i seguenti resultati:

Gr. 0,0756 di sostanza spostarono un volume d'aria di 28 cc. alla temperatura di 23° sotto la pressione di mm. 761,16.

(¹) Nasini, Gazzetta chimica italiana T. XIII, pag. 296, anno 1883. — Nasini e Costa, "Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti". Pubblicazione dell'Istituto Chimico della R. Università di Roma. — Tipografia dei Lincei, anno 1891.

(²) I. Kanonnikoff, "Untersuchungen über das Lichtbrechnngsvermögen chemischer Verbindungen". Journ. f. prakt. Chemie [2] T. XXXI, pag. 321, anno 1885,

(³) I. W. Brühl, "Untersuchungen über die Molekularrefraction organischer flüssiger Körper von grossen Farbenzertreuungsvermögen". Liebig's Annalen T. CCXXXV, pag. 1, anno 1886.

Di qui :

	trovata	calcolata per C_4H_4O
Densità di vapore	2,33	2,35

1-4-Dimetilfurano

```
      HC——CH
      ||   ||
CH3—C     C—CH3
      \   /
        O
```

Fu preparato facendo agire il cloruro di zinco sopra l'acetonil-acetone.

È un liquido incoloro che bolliva alla temperatura di 92°,8-93°,3 (corr.) alla pressione di mm. 764,32 (ridotta a 0°). Una determinazione di densità di vapore col metodo di V. Meyer dette i seguenti risultati :

Gr. 0,0586 di sostanza spostarono un volume d' aria di 14,5 cc. alla temperatura di 16° sotto la pressione di mm. 759,8.

Di qui :

	trovata	calcolata per C_6H_8O
Densità di vapore	3,37	3,32

Tiofene

```
   HC——CH
   ||   ||
   HC   CH
     \ /
      S
```

Sopra il tiofene, come già fu detto, sono state fatte determinazioni dal Nasini insieme collo Scala e dal Knops.

1-4-Dimetiltiofene

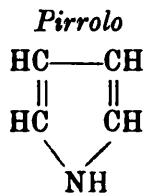
```
      HC——CH
      ||   ||
CH3—C     C—CH3
      \   /
        S
```

Fu preparato per azione del pentasolfuro di fosforo sopra l' a-

cetonilacetone. Fu poi distillato più volte sal sodio: bolliva alla temperatura di 185°,5-136° (corr.) alla pressione di 754,3 (ridotta a 0°). Una determinazione di densità di vapore col metodo di V. Meyer dette i seguenti resultati:

Gr. 0,0536 di sostanza spostarono un volume d' aria di 12,5 cc. alla temperatura di 23° e sotto la pressione di mm. 757,66.

Di qui:

	trovata	calcolata per C_6H_8S
Densità di vapore	3,79	3,87

Pirrolo

Dobbiamo questo prodotto alla gentilezza del prof. Ciamician. Il pirrolo era stato esaminato otticamente dal Gladstone il quale aveva trovato 34,78 come rifrazione molecolare (riga A, formula *n*), numero che si accorda abbastanza bene con quello trovato da noi ([1]).

1-4-Dimetilpirrolo

HC——CH
‖　　‖
CH_3—C　　C—CH_3
\　/
NH

Fu preparato per azione dell' ammoniaca sull' acetonilacetone. Bolliva alla temperatura di 166°,5 (corr.) alla pressione di mm. 755,6 (ridotta a 0°).

Da un'analisi elementare di questa sostanza avemmo i seguenti resultati:

Gr. 0,2536 di sostanza dettero gr. 0,7042 di anidride carbonica e gr. 0,2162 di acqua.

([1]) J. H. Gladstone, " Refraction Equivalente of organic Compounds. „ Journal of the Chemical Society. July 1884, Vol. XLV, pag. 241.

Di qui :

	trovato	calcolato per C_6H_9N
C %	75,73	75,79
H %	9,48	9,47

Piridina

```
     CH
HC //  \ CH
  |     ||
HC \\  / CH
     N
```

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino : fu rettificata e seccata : la porzione esaminata da noi bolliva alla temperatura di 115°,7 (corr.) alla pressione di mm. 758 (ridotta a 0°). La piridina fu esaminata anche dal Gladstone, il quale trovò per il potere rifrangente molecolare (riga A, formula *n*) il numero 40,30, che non si discosta molto dal nostro [1].

Picolina (o α-metilpiridina)

```
     CH
HC //  \ CH
  |     ||
HC \\  / CH3
     CH
```

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino : fu da noi rettificata e seccata. Bolliva alla temperatura di 131°,95 (corr.) alla pressione di mm. 762,35 (ridotta a 0°). Fu esaminata anche dal Gladstone, il quale trovò 48,54 per la rifrazione molecolare (riga A, formula *n*), numero poco distante dal nostro [2].

[1] J. H. Gladstone and W. Perkin, " On the corrispondence between the magnetic Rotation and the Refraction and Dispersion of Light by Compounds containing Nitrogen ". Journal Chem. Soc. December 1887, Vol. LV, pag. 750.

[2] J. H. Gladstone, " Refraction Equivalents ecc. ". Journal Chem. Soc. Vol. XLV, pag. 241, anno 1887.

Chinolina

```
      CH   CH
 HC//  \ C /  \\CH
  |      ||      |
 HC\\  / C \  //CH
      N    CH
```

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino e fu da noi rettificata e seccata. Bolliva alla temperatura di 235°,9 (corr). alla pressione di mm. 757,6 (ridotta a 0°). Anche di questa base il Gladstone determinò il potere rifrangente: trovò 71,94 come rifrazione molecolare (riga A, formula *n*), numero che si allontana un poco dal nostro ([1]).

Isochinolina

```
      CH   CH
 HC//  \ C /  \\CH
  |      ||      |
 HC\\  / C \  //N
      CH   CH
```

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino: fu seccata e rettificata. Bolliva alla temperatura di 240°,6 (corr.) alla pressione di mm. 757,8 (ridotta a 0°).

Piperidina

```
        H2C
   H2C /   \ CH2
     |       |
   H2C \   / CH2
        NH
```

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino: fu da noi rettificata e seccata. Bolliva alla temperatura di 105°,7-106°,2 (corr.) alla pressione di mm. 761,23 (ridotta a 0°). Il Gladstone aveva

([1]) Ibidem.

trovato come rifrazione molecolare della piperidioa (riga A, formula *n*) il numero 44,46, che va d'accordo col nostro ([1]). La piperidina fu esaminata anche dall'Eykman che trovò numeri del tutto concordanti coi nostri ([2]).

Coniina (α-normalpropilperidina)

```
          CH2
         /   \
     H2C       CH2
      |         |        C3H7
     H2C       C—
         \   /
          NH      H
```

I numeri che si riferiscono alla coniina li togliamo da un lavoro eseguito in questo laboratorio dal dottor. Zecchini e che è ora in corso di stampa ([3]). A questo lavoro rimandiamo per tutto ciò che si riferisce al prodotto adoperato.

C-Metilpirrazolo

```
       HC——CH
       ||   ||
    CH3C    N
        \  /
         NH
```

Questo composto e tutti gli altri derivati pirrazolici li dobbiamo al chiar.mo prof. Balbiano, il quale ebbe la gen ilezza di mettere a nostra disposizione questi interessanti composti alcuni dei quali per la prima volta da lui preparati e studiati. Il C-metilpirrazolo fu ottenuto dal dottor Marchetti ([4]) nel laboratorio del prof. Bal-

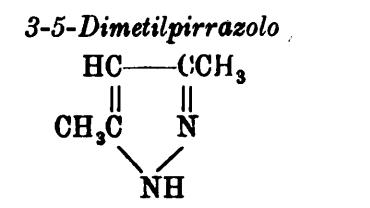
([1]) Gladstone, " On the Corrispondence eco. ". Journal Chem. Soe. Voi. LV, pag. 750, anno 1887.

([2]) T. F. Eykman, " Refractometriaohea ". Berl. Ber. Vol. XXV, pag. 3069, anno 1892.

([3]) Dott. F Zecchini, " Esperienze sul potere rotatorio della coniina e dei suoi sali ". Rend. R. Accad. dei Lincei. Classe di scienze fisiche ecc. Vot. II, 2° sem., pag. 168, anno 1893.

([4]) G. Marchetti, " Sopra alcuni nuovi composti pirrazolici ". Atti della R. Acc. pag. 360, dei Lincei. Rendiconti della Classe di Scienze fisiche eco. I, parte I, anno 1892.

biano e si presenta come un liquido denso, incoloro che bolle alla temperatura di 200° alla pressione di mm. 747,5 (ridotta a 0°).

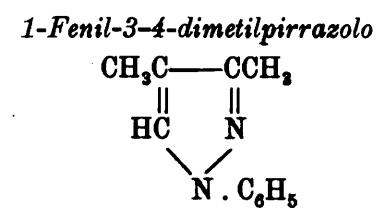
3-5-Dimetilpirrazolo

Questo composto fu preparato dal dottor Marchetti [1] nel laboratorio del prof. Balbiano.

Esso è solido, cristallizza in belle lamine bianche solubili nell'alcool, nell'etere e nel benzolo. Sublima già a 90°, fonde a 106-107° bolle alla temperatura di 218° alla pressione di mm. 758,5 a 25°. Fu esaminato in soluzione benzolica alla temperatura di 25°,7. Le costanti del benzolo adoperato erano le seguenti alla temperatura di 24°,5

$$\mu_{H_\alpha} = 1,49393 \; ; \; d_4^{24,5} = 0,87409.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,55532 \; ; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33300 \, .$$

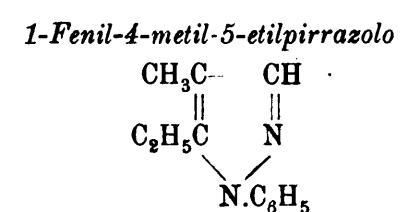
La soluzione benzolica esaminata conteneva in 100 gr. 11,209 gr. di dimetilpirrazolo. Il potere rifrangente specifico della sostanza fu dedotto colla solita formula semplice dei miscugli.

1-Fenil-3-4-dimetilpirrazolo

Fu preparato dal prof. Balbiano insieme col dottor Severini [2].

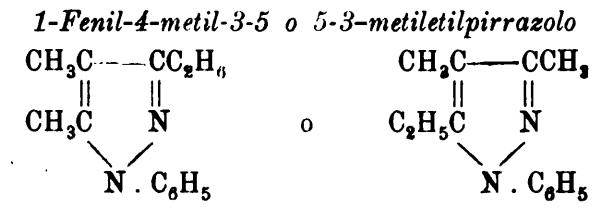
[1] G. Marchetti, " Sull' idrogenazione dell' 1-fenif-4-metil-5-etilpirrazzolo e dell'1-fenil-3-5-dimetilpirrazolo ". Rend. della R. Acc. dei Lincei, Vol. VII, p. II, pag. 372, anno 1891.

[2] L. Balbiano e O. Severini, " Sopra alcuni acidi della serie pirrazolica ". Rend. Acc. Lincei, Classe di Scienze fisiche ecc. Vol. I, parte II, pag. 195, anno 1892.

È un liquido colorato in giallo-chiaro, di odore aromatico che bolle alla temperatura di 277°-279° (termometro nel vapore) Il prof. Brühl recentemente [1] ha esaminato otticamente l' isomero 1-fenil-3-5-dimetilpirrazolo: per la riga Hα e per la formula n^2 ottenne come rifrazione molecolare il numero 53,23, che è pochissimo differente da quello trovato da noi.

1-Fenil-4-metil-5-etilpirrazolo

Questo composto fu preparato dal dottor Marchetti nel laboratorio del prof. Balbiano; fu ottenuto per la prima volta da L. Claisen e L. Meyerowitz [2].

È un liquido quasi incoloro di odore chinolinico che bolle tra i 282° e i 284°.

1-Fenil-4-metil-3-5 o 5-3-metiletilpirrazolo

Questo pirrazolo tetrasostituito fu ottenuto dal prof. Balbiano [3]: è un liquido colorato in giallo d'oro, di odore aromatico, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere: esso bolliva alla temperatura di 150° alla pressione di 75 mm. di mercurio.

I resultati delle nostre esperienze e dei nostri calcoli sono riuniti nelle due tabelle seguenti, che non hanno bisogno d' illustrazioni: le rifrazioni molecolari ed atomiche sono state calcolate in base alle formule di costituzione che si trovano sopra sviluppate e che sono quelle che generalmente si accettano: vedremo dopo quali modificazioni nei valori calcolati si avrebbero adottando altre formule.

(1) I. W. Brühl, " Die Spectrochemie des Stickstoffs-Vorläufige Mittheilung ". Berl. Ber. Vol. XXVI, pag. 807, anno 1893.

(2) L. Claisen und L. Meyerowitz, " Ueber einige Ketoaldeide, Berl. Berichte, Vol. XXII, pag. 3276, anno 1889.

(3) L. Balbiano, " Sul feniletildimetilpirrazolo ". Rend. R. Acc. dei Lincei, Classe di Scienze fisiche ecc. Vol. I. parte II, pag. 410, anno 1892.

TABELLA I.

Nome delle sostanze	t	d_4^t	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_β}	μ_{H_γ}	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\gamma}-1}{\mu^2_{H_\alpha}-1}$
Furano	21°,6	0, 90857	1, 40703	—	1, 41809	1, 42470	0,44799	0,27095	0,01945	1,05108
1-4-Dimetilfurano	17°,7	0, 90264	1, 43959	1, 44270	1, 45124	1, 45832	0,48700	0,29174	0,02075	1,05061
Tiofene Nasini e Scala	25°,1	1, 05928	1, 52202	1, 52684	1, 54286	1, 54998	0,49281	0,28792	0,02640	1,06524
Tiofene Knops	20°	1, 06432	1, 523698	1, 528526	1, 540984	1, 551836	0,4920	0,2873	0,02644	1,06548
1-4-Dimetiltiofene	19°	0, 98587	1, 50941	1, 51418	1, 52535	1, 53546	0,51671	0,30372	0,02642	1,06205
Pirrolo	21°	0, 96694	1, 50468	—	1, 52059	1, 53105	0,52380	0,30658	0,02727	1,06333
1-4-Dimetilpirrolo	19°,8	0, 93532	1, 50049	1, 50357	1, 51504	1, 52469	0,53510	0,31472	0,02587	1,05395
Piridina	12°,4	0, 98613	1, 50829	1, 51290	1, 52373	1, 53552	0,51544	0,30243	0,02761	1,06453
Chinolina	20°	1, 09391	1, 61927	—	1, 65033	1, 68067	0,56612	0,32081	0,05612	1,12492
Isochinolina	21°,4	1, 09935	1, 61612	1, 62425	1, 64812	1, 66720	0,56044	0,31792	0,04646	1,10406
Piperidina	23°,8	0, 85987	1, 44977	1, 45234	1, 45877	1, 46409	0,52307	0,31240	0,01665	1,03787
Coniina	23°	0, 84398	1, 45095	1, 45365	1, 45977	1, 46516	0,53431	0,31900	0,01684	1,03748
C-Metilpirrazole	18°,7	1, 02273	1, 49042	1, 49412	1, 50362	1, 51157	0,47952	0 28290	0,02068	1,05198
3-5-Dimetilpirrazolo (1)	25°,7	0, 88394	1, 49308	—	—	—	0,50081	0,29574	—	—
1-Fenil-3-4-dimetilpirrazolo	19°,4	1, 05742	1, 56619	1, 57240	1, 58776	—	0,53560	0,30866	—	—
Fenil-4-metil-3-5-metilpirrazolo	22°	1, 03956	1, 56800	—	—	—	0,54638	0,31470	—	—
1-Fenil-4-metil-3-5 o 5-3-metiletilpir.	19°,8	1, 03623	1, 55742	1, 56298	1, 57765	—	0,53794	0,31082	—	—

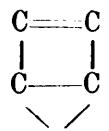
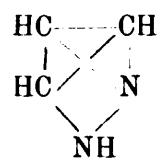
(1) I valori $d_4 t$ e μ_{H_α} si riferiscono a una soluzione benzolica all' 11,209 % (vedi pag. 276). Le rifrazioni specifiche si riferiscono alla sostanza disciolta.

TABELLA II.

Nomo delle sostanze	Formula	Peso molecolare	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	Rifrazione molecolare calcolata	Rifr. atomica dell' elemento estraneo [N—S—O]	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$	Rifrazione molecolare calcolata	Rifr. atomica dell' olemento estraneo [O—S—N]
Furano	C_4H_4O	68	30, 46	32, 80	0, 46	18, 42	19, 22	0, 78
1-4-Dimetilfurano.	C_6H_8O	96	46, 75	48, 00	1, 55	28, 01	28, 34	1, 25
Tiofene Nasini e Scala . .	C_4H_4S	84	41, 40	44, 10	11, 40	24, 18	25, 51	6, 54
Tiofene Knops			41, 33		11, 33	24, 13		6, 49
1-4-Dimetiltiofene	C_6H_8S	112	57, 87	59, 30	12, 67	34, 02	34, 63	7, 26
Pirrolo.	C_4H_5N	67	35, 09	36, 46	3, 79	20, 54	21, 39	1, 86
1-4-Dimetilpirrolo	C_6H_9N	95	50, 83	51 ,66	4, 33	29, 90	30, 58	2, 10
Piridina	C_5H_5N	79	40, 72	41, 46	4, 42	23, 89	23, 87	2, 73
Picolina	C_6H_7N	93	48, 78	49, 06	4, 88	28, 54	28, 43	2, 82
Chinolina	C_9H_7N	129	73, 03	68, 86 [73,36] (1)	9, 33 [4,83]	41, 38	39, 43 [41,42]	4, 66 [2,66]
Isochinolina	C_9H_7N	129	72, 30	68, 86 [73,36]	8, 59 [4,09]	41, 01	39, 43 [41,42]	4, 29 [2,29]
Piperidina	$C_5H_{11}N$	85	44, 46	44 ,46	5, 16	26 ,55	26, 55	2, 71
Coniina	$C_8H_{17}N$	127	67, 86	67 ,26	5, 76	40, 51	40, 2	2, 99
C-Metilpirrazolo	$C_4H_6N_2$	82	39, 32	40, 52	4, 56	23, 20	23, 36	2, 63
3-5-Dimetilpirrazolo	$C_5H_8N_2$	96	48, 02	48, 12	5, 11	28, 39	27, 92	2, 94
1-Fenil-3-4-dimetilpirrazolo . .	$C_{11}H_{12}N_2$	172	92, 12	90, 52	5, 96	53, 09	52, 30	3, 10
1-Fenil-4-metil-5-etilpirrazolo . .	$C_{13}H_{14}N_2$	186	101, 63	98, 12	6, 91	58, 53	56, 86	3, 54
1-Fenil-4-metil-3-5 o 5-3-metiletipirr.	$C_{12}H_{16}N_2$	200	107, 59	105, 72	6, 09	62, 17	61, 42	3, 08

(1) I numeri tra parentesi [] sono calcolati non in base alla somma dello costanti atomiche, ma invece tenendo conto del vero valoro del nucleo naftalico a cui la chinolina si riferisce: ammettendo che 4,5 (formula n) o 2 (formula n^2) rappresentino il valore medio dell' incremento dovuto al nucleo naftalico i valori tra parentesi si sono avuti aggiungendo, per le rifrazioni molecolari, togliendo per quelle atomiche, i numeri 4,5 e 2 rispettivamente ai valori calcolati per semplice addizione.

III.

Da un primo esame della seconda tabella appare evidente come lo stesso comportamento anormale osservato dal Nasini e dallo Scala pel tiofene lo presentino anche gli altri nuclei eterociclici fondamentali: infatti il furano, il pirrolo, il C–metilpirrazolo dànno tutti per le rifrazioni molecolari dei valori che sono inferiori a quelli calcolati : ciò risulta più evidente al solito per la formula n, ma le differenze sono evidenti anche per la formula n^2. Per questi composti parrebbe a prima vista che si dovesse avere un accordo migliore ove noi supponessimo le formule con un solo doppio legame, secondo lo schema

per il furano, il tiofene e il pirrolo, e quella con legami diagonali

per il pirrazolo, ammettendo bene inteso che simili concatenamenti speciali e legami diagonali non portino con sè un aumento nel potere rifrangente.

Allorquando dal composto fondamentale si passa ai deviati bimetilati si osserva che le divergenze tra i valori calcolati e i trovati si vanno facendo più piccole , ma sono sempre evidenti por la formula n : rientrano quasi negli errori di osservazione per la formula n^2: per il dimetilpirrazolo abbiamo già dei valori normali per la formula n, e per la formula n^2 la rifrazione molecolare trovata eccede di poco , ma eccede , quella calcolata. La piridina rispetto alla formula n si comporta anche essa in modo analogo a quello degli altri nuclei eterociclici , giacchè per il valore dell' azoto si avrebbe una differenza in meno di 0,7, differenza non spiegabile coll' invocare gli errori di osservazione , tenuto conto

della facile purificazione del prodotto e del suo piocolo peso molecolare: per la formula n^2 si ha comportamento normale. Assai istruttiva riesce la comparazione tra la picolina e l' anilina, già studiata dal Brühl, le quali sostanze hanno la stessa formula C_6H_7N, ma differiscono perchè mentre nella seconda ci sono nel nucleo tre doppi legami tra carbonio e carbonio, nella prima invece ci sono nel nucleo due doppi legami tra carbonio e carbonio e un doppio legame tra carbonio ed azoto: per l'anilina si hanno le rifrazioni molecolari 52,75 (n) e 29,92 (n^2); per la picolina 48,78 (n) e 28,54 (n^2). Per la coniina il valore trovato supera di un poco quello calcolato in base alla rifrazione atomica che l' azoto ha nella piperidina: ciò sta d'accordo con quanto avevano osservato il Nasini ed il Bernheimer, cioè che nei composti aromatici l'introduzione delle catene laterali sature è spesso causa di aumento nel potere rifrangente. Ma ciò che importa notare nel confronto tra la piridina e la piperidina è la nessuna azione del doppio legame tra carbonio ed azoto sul potere rifrangente molecolare, la qual cosa risulta anche dal confronto già fatto tra la picolina e l'anilina: per la formula n si ha anzi un numero più piccolo per l'azoto doppiamente legato che non per quello legato semplicemente, e per la formula n^2 si ha lo stesso valore. Per la chinolina e la isochinolina si osserva che la prima ha una rifraziane molecolare maggiore di quella della seconda: fatto questo di una certa importanza per le considerazioni che saranno svolte in seguito. Per queste due combinazioni le rifrazioni molecolari trovate eccedono di molto quelle calcolate, ove il calcolo noi lo facciamo in base alle costanti atomiche, ma, se si tien conto che la chinolina appartiene al gruppo della naftalina e in base a questa considerazione facciamo i calcoli, si osserva invece che anche la chinolina e l'isochinolina si comportano presso a poco come gli altri nuclei eterociclici. Riguardo ai derivati pirrazolici è quasi certo a ritenersi che il pirrazolo libero si comporterebbe in modo del tutto analogo al pirrolo: la successiva sostituzione delle catene laterali porta con sè un forte aumento nel potere rifrangente e quando poi vi si introduce il fenile l' aumento è tale che si riscontra un grande eccesso del valore trovato su quello calcolato, fatto questo che autorizzò, a quello che sembra, il prof. Brühl ad ammettere che ciò dipendesse dall' aversi qui azoto doppiamente legato con

carbonio; ora questa ipotesi è completamente smentita dal comportamento della piridina e piperidina e da quello del C-metil e del 3-5-dimetilpirrazolo.

E qui si può presentare un' obiezione. Saranno sicure le nostre deduzioni basate principalmente sullo studio dei nuclei fondamentali? Spesso si afferma, sia in riguardo al potere rifrangente sia in riguardo ad altre proprietà fisiche, i primi termini delle serie comportarsi in modo anormale, cosicchè tra il primo termine e il successivo ci sono come dei salti nel comportamento chimico e nelle costanti fisiche, salti che non si ritrovano più tra gli altri termini pei quali l' introduzione di ogni CH_2 fa variare regolarmente esse costanti. Il prof. Eykman, in un lavoro che non abbiamo potuto leggere sull'originale [1], sviluppa alcune considerazioni assai interessanti per dimostrare come l'introduzione del CH_2 possa condurre ad un comportamento normale che non si ritrova nei primi termini delle serie, i quali in definitiva egli crede costituire delle eccezioni. Ora, come abbiamo già accennato, a noi sembra piuttosto che se si vuole studiare il potere rifrangente da un punto di vista completamente obiettivo, e senza preoccuparsi affatto di volere stabilire delle leggi, sieno a preferenza da considerarsi i termini più semplici di ciascuna serie per scoprire le relazioni costitutive: allorchè per successive addizioni di gruppi laterali si passa ai termini superiori si ha una certa uniformità di comportamente, e i composti perdono più rapidamente rispetto a certe proprietà fisiche, meno rapidamente rispetto ad altre le loro peculiarità, le loro caratteristiche: ciò risulta evidente per i termini molto alti in cui la differenziazione è tanto difficile, anche ricorrendo all'esame di quelle proprietà che più si risentono delle differenze costitutive: è noto che gli alcool e gli acidi grassi a peso molecolare molto elevato sono difficilissimi a separarsi e spesso a riconoscersi. In definitiva il fatto è sempre questo: più che si va innanzi nella serie e più le costanti specifiche tendono a diventare uguali ed allora, com'è ben naturale, i valori molecolari divengono di natura puramente additiva: non essendo essi che il prodotto dei pesi molecolari per dei fattori presso a poco eguali, ne con-

(1) T. F. Eijkman, " Recherches rèfractomètriques ". Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. XII, pag. 157, anno 1898.

segue che le stesse relazioni che si hanno per i pesi si debbono avere anche per quei valori molecolari.

Vediamo adesso quali ipotesi potrebbero farsi, volendo sempre attenersi alla teoria Landolt-Brühl, per spiegare le anomalie che presentano i nuclei eterociclici.

Il supporre che nel furano, nel tiofene e nel pirrolo ci sia un solo doppio legame tra carbonio e carbonio e che l'aggruppamento ciclico a legame semplice non porti nessun aumento nel potere rifrangente, in altri termini che invece delle formule

```
HC——CH      HC——CH      HC——CH
||  ||      ||  ||      ||  ||
HC  CH      HC  CH      HC  CH
  \/          \/          \/
  O           S           NH
```

si abbiano le altre

```
HC==CH      HC==CH      HC==CH
|   |       |   |       |   |
HC——CH      HC——CH      HC——CH
  \/          \/          \/
  O           S           NH
```

e per il pirrazolo una formula senza doppi legami tra carbonio e carbonio, non servirebbe in realtà a far rientrare nelle regole che due composti, il furano e il tiofene, e soltanto rispetto alla formula *n* ([1]). Si ha infatti, facendo i calcoli in base a questa ipotesi:

([1]) È a domandarsi se questa ipotesi possa farsi dato le relazioni del furano, del tiofene e del pirrolo col benzolo. Già fu detto da uno di noi che, qualunque sia l'ipotesi che si faccia, al gruppo C_2H_2 che entra nei nuclei pentaciclici debbono spettare i $^2/_3$ della rifrazione molecolare del benzolo: in tal modo facendo il calcolo, il disaccordo si avrebbe sempre. Nondimeno ammettendo pel benzolo la formula

```
    HC==CH
   /      \
HC———————CH
   \      /
    HC==CH
```

```
                             \    /
si potrebbe supporre che al gruppo bivalente HC = CH sostituendosi o l' ossi-
```

	Formula n		Formula n^2	
	Rifrazione molecolare		Rifrazione molecolare	
	Trovata	Calcolata	Trovata	Calcolata
Furano	30,46	30,40	18,42	17,44
Tiofene	41,40	41,70	24,18	23,73
	41,33		24,13	
Pirrolo	35,09	34,06	20,54	19,61
C-Metilpirrazolo	39,32	38,12	23,20	21,58

Per la formula n^2 non si avrebbe vantaggio alcuno : si avrebbero soltanto le anomalie in senso inverso. E anche per la formula n, per il pirrolo e il C-metilpirrazolo, si avrebbero anomalie, perchè i valori trovati supererebbero di assai quelli calcolati. Anomalie sempre più forti in questo senso si avrebbero per i deviati bimetilici e per gli altri derivati pirrazolici senza che a queste anomalie nel potere rifrangente faccia riscontro una forte dispersione. Aggiungasi poi che resterebbe sempre inesplicabile il piccolo valore che si ha per la piridina, per la quale una formula con un solo doppio legame tra carbonio e carbonio non sembra in nessun modo ammissibile. L' ipotesi quindi di una costituzione quale si è supposta per i nuclei pentaciclici è da abbandonarsi, giacchè essa non toglie le anomalie, soltanto le fa apparire ugualmente grandi in senso opposto, eccezion fatta per il furano e il tiofene.

Vediamo ora se l'ipotesi delle valenze centriche possa eliminare le difficoltà. Date le relazioni che esistono tra il potere rifrangente del benzolo e dei suoi derivati più semplici e quello dei derivati oleffinici bisogna ammettere , essendoci nel benzolo sei valenze

geno, o lo zolfo o l'immino, il legame ciclico speciale che si forma

```
HC——CH     HC——CH     HC——CH
  \ /        \ /        \ /
   O          S          NH
```

perdesse di intensità dal punto di vista ottico, nello stesso modo che l' unione dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto col carbonio per legami multipli e dell'azoto coll'azoto pure per legami multipli è ben lungi dall'esercitare sul potere rifrangente quell'azione che esercita il doppio o il triplo legame tra carbonio e carbonio.

centriche, che ognuna di esse valga otticamente la metà di un legame oleffinico. Un vantaggio che presenterebbe l'ipotesi delle valenze centriche, dal punto di vista della chimica ottica, sarebbe in questo che si potrebbero fare rientrare nelle regole ordinarie della teoria Landolt-Brühl alcuni dei derivati della naftalina, pei quali, com'è noto, colle altre formule si hanno grandissimi disaccordi tra l'esperienza e il calcolo, si può anzi dire che anomalie sparirebbero affatto rispetto alla formula n^2. Infatti per le formule con doppi legami

```
       HC              HC  HC
      /  \            /  \/  \
    HC    CH        HC    C    CH
    |     ||        |     ||   |
    HC    CH        HC    C    CH
      \  /            \  / \  /
       CH              CH   CH
```

il numero dei doppi legami del benzolo sta a quello relativo alla naftalina nel rapporto di 3-5; così pure adottando altre formule recentemente proposte per la naftalina il rapporto tra i legami speciali che possono produrre aumenti nella rifrazione resta sempre inferiore a 1 : 2, mentre il rapporto negli aumenti sui valori calcolati senza tener conto dei legami speciali è, in media e per prendere numeri esatti, di 7 : 14, ossia di 1 : 2 per la formula n e di 5,5 : 11, ossia sempre di 1 : 2 per la formula n^2. Adottando le formule colle valenze centriche il rapporto di esse sarebbe pure di 1 : 2 e quindi si avrebbe accordo tra le formule di struttura e il comportamento ottico.

```
       C               C   C   C
    C/ | \C         C/ | \ C | \C
     \   /           \    \    /
    |     |         |           |
    C/   \C         C/   /  \   \C
     \ | /           \ | / C \ | /
       C               C       C
```

Ma nemmeno questa ipotesi, pur limitandosi ai derivati benzolici e naftalici che non contengono nel nucleo elementi eterogenei, può dirsi che sia completamente soddisfacente, giacchè le differenze

nel comportamento ottico tra i composti propenilbenzolici e quelli allilbenzolici resterebbero senza spiegazione. Sembra quindi più generale l' enunciato proposto dal Gladstone e da uno di noi che cioè tutte le volte che si hanno in una molecola degli atomi di carbonio impegnati per tutte le valenze con altri atomi di carboio doppiamente legati si ha un notevole aumento nella rifrazione e nella dispersione.

Venendo ora all'ipotesi delle valenze centriche in relazione ooi nuclei eterociclici è facile il vedere come per la piridina questa ipotesi darebbe sino ad un certo punto ragione del suo modo di comportarsi, ammettendo che solo le valenze centriche del carbonio facciano aumentare il potere rifrangente :

```
        HC
     /  |  \
  HC         CH
   | \     / |
   |         |
   | /     \ |
  HC         CH
     \  |  /
        N
```

Invece per i nuclei pentaciclici l' ipotesi del Bamberger, quale fu primitivamente enunciata, non sembra offrire dal punto di vista ottico nessun vantaggio: avremo quattro valenze centriche di atomi di carbonio equivalenti otticamente a due doppi legami : quindi tutti gli inconvenienti che presentano le formule con due doppi legami. Possiamo ammettere che le altre valenze centriche degli elementi estranei, secondo l'ipotesi della formula esacentrica, non facciano aumentare il potere rifrangente, ma ci sembrerebbe assurdo quasi il supporre che lo facessero diminuire : le formule sarebbero :

```
HC------CH    HC------CH    HC------CH
 | \  / |      | \  / |      | \  / |
 |      |      |      |      |      |
 | /  \ |      | /  \ |      | /  \ |
HC      CH    HC      CH    HC      CH
  \    /        \    /        \    /
    O             S             NH
```

oppure, attenendosi strettamente all'ipotesi del Bamberger sui sistemi esacentrici :

```
HC────CH   HC────CH   C────C
 |\  /|     |\  /|    |\  /|
 |    |     |    |    |    |
HC/  \CH   HC/  \CH   C/  \C
  \ V /      \ V /     \ V /
    O          S         NH
```

Anche per il pirrazolo valgono le stesse considerazioni, giacchè dovremmo ammettere in esso tre valenze centriche di carbonio ossia qualche cosa di più otticamente, di un doppio legame :

```
HC────CH              C────C
 |\  /|               |\  /|
 |    |    oppure     |    |
HC/  \N               C/  \C
  \  /                 \ V /
   NH                   NH
```

Si potrebbe fare anche l'ipotesi che ci fosse nel furano, nel tiofene e nel pirrolo un solo doppio legame e che nel tempo stesso l'elemento estraneo spiegasse la sua massima valenza: che si avessero cioè le formule :

```
HC══CH     HC══CH     HC══CH
|    |     |    |     |    |
HC   CH    HC   CH    HC   CH
  \\ //      \\ //      \\ //
    O          S         NH
```

In questo caso supponendo, come sino ad un certo punto è vero, che il legame multiplo degli elementi eterogenei col carbonio porti con sè un aumento nella rifrazione, ma però un aumento minore che non il doppio legame tra carbonio e carbonio, si spiegherebbe perchè si ottengono dei valori intermedi tra quelli calcolati in base alla formula con due e quelli calcolati in base alla formula con un solo doppio legame. Ma l'obiezione che si può fare è che per l'azoto tale aumento non è constatato, visto che per la piri-

dina una formula con l' azoto pentavalente e con un solo doppio legame tra carbonio e carbonio non è ammissibile, altro che supponendo degli stranissimi legami diagonali: anche per il pirrazolo bisognerebbe supporre delle formule pochissimo probabili.

Una ipotesi che ci sembra offrire, nello stato attuale delle nostre cognizioni, un qualche grado di probabilità giacchè serve a spiegare molti fatti, oltre quelli esaminati in questa Memoria, e che ha il vantaggio di collegare le idee del Bamberger con quelle del Ciamician e di coloro che vogliono conservate per i nuclei eterociclici le attuali formule, è la seguente. La vicinanza di elementi estranei polivalenti ad atomi di carbonio doppiamente legati ha per effetto di indebolire l'energia ottica del doppio legame: quelli atomi di carbonio doppiamente legati tendono, diremo così, a distaccarsi per una valenza fra di loro e ad unirsi con l' elemento che può manifestare una maggiore capacità di saturazione. Ora il massimo aumento nel potere rifrangente si ha per quello stato speciale degli atomi di carbonio per cui due di essi o contigui o facenti parte di un nucleo si scambiano più di una valenza fra di loro, qualunque sia il concetto fisico che si vuole attribuire a questo fatto. Se in vicinanza vi sono degli elementi che potrebbero pure, in condizioni opportune, saturare con le loro valenze latenti quelle del carbonio che adesso sono saturate da altro carbonio, si comprende facilmente come l'energia, diremo così, del legame multiplo possa essere diminuita, perchè questa attrazione o irradiazione che un atomo di carbonio non esercitava prima che verso un altro, ora l'esercita anche verso l'elemento estraneo: si formano, è vero, dei legami multipli, o per meglio dire, tendono a formarsi dei legami multipli coll' elemento estraneo, ma questi sono ben lungi dal compensare otticamente l'effetto dovuto al doppio legame. Onde è che i composti eterociclici possono essere dal punto di vista chimico stabilissimi, giacchè quella tendenza a legami multipli del carbonio con elementi estranei non è ordinariamente causa di indebolimento chimico, mentre è senza dubbio causa di minore effetto ottico. In tutti i nuclei eterociclici noi abbiamo appunto elementi che possono manifestare una valenza superiore a quella che nelle ordinarie formule di struttura loro si attribuisce: i doppi legami tra carbonio e carbonio sussistono sempre, ma sono, se così può dirsi, più deboli sotto il punto di vista che a noi qui interessa,

quellò di fare aumentare il potere rifrangente e dispersivo. Allorchè dai nuclei fondamentali si passa a composti più complicati allora quella energia di attrazione, per così esprimerci, che irradia dallo elemento polivalente si esercita anche sui nuovi gruppi e quindi si fa sentir meno la sua azione sui doppi legami; oltre di che bisogna tener conto di ciò che abbiamo esposto in principio, cioè dell'uniformità a cui l'introduzione di gruppi saturi dà luogo nei valori delle costanti specifiche. D'accordo con queste vedute sta il fatto che per i pirrazoli le divergenze sono meno forti: abbiamo qui l'azoto imminico in immediato contatto con un altro atomo di azoto, col quale può scambiare le valenze latenti e più piccola quindi è la sua azione di indebolire otticamente il doppio legame tra carbonio e carbonio. L'ipotesi nostra spiega anche assai bene il comportamento della piridina e delle chinoline, ammettendo che l'influenza delle due valenze latenti dell'azoto si faccia sentire oltre di che sull'atomo di carbonio doppiamente legato più vicino anche sull'altro o su di un altro più lontano: veramente, date le formule che si attribuiscono alla chinolina e all'isochinolina e considerato che il forte potere rifrangente del gruppo naftalico è da attribuirsi agli atomi di carbonio centrali, la nostra ipotesi avrebbe fatto prevedere che la isochinolina doveva avere una rifrazione molecolare più elevata della chinolina; ma di questo fatto potrebbero benissimo render ragione le nuove formule proposte per queste due sostanze, secondo le quali formule nella chinolina ci sarebbe nel secondo esagono un doppio legame tra carbonio e carbonio e un legame diagonale per l'azoto, mentre nell'isochiliua ci sarebbe un doppio legame tra carbonio e azoto e un legame diagonale tra carbonio. Importante a notarsi ci sembra poi, che col nostro modo di vedere va perfettamente d'accordo il fatto notevole scoperto da uno di noi (¹) che cioè quando si tratta di composti assai semplici della serie grassa contenenti un doppio legame tra carbonio e carbonio, la presenza di un alogeno attaccato all'atomo di carbonio oleffinico è causa di forte diminuzione nel potere rifrangente e dispersivo, cosicchè le regole del Brühl più non si verificano:

(¹) G. Carrara, " Influenza degli alogoni sul valore ottico del doppio legame ". Gazz. chim. ital. T. XXIII, parte II, pag. 1. Anno 1893.

ancor qui l'elemento estraneo indebolisce per le sue affinità latenti l'energia ottica del doppio legame.

Ed anche ci sembra che si accordi colla nostra ipotesi il fatto che se al nucleo benzolico si salda una catena laterale non satura si ha un aumento di rifrazione quando l'unione avviene per l'atomo di carbonio non saturo; non si ha aumento quando invece l'unione avviene per un atomo di carbonio saturo : dato il fatto generale che l' addensarsi nella molecola di atomi o gruppi dotati di forte potere rifrangente e dispersivo porta con sè un esaltamento nel potere rifrangente e dispersivo stesso, si comprende fino ad un certo punto come quando il nucleo benzolico si trova in immediato contatto con carbonio doppiamente legato, le valenze doppiamente legate che si trovano in esso non possono esercitare nessuna o soltanto piccola azione sul resto della catena laterale: avverrebbe qualche cosa di analogo a ciò che avviene quando una combinazione che tende a decomporsi si trova in presenza dai suoi prodotti di decomposizione: invece quando ciò non si verifichi quella irradiazione è possibile ed il consueto esaltamento non ha luogo.

In conclusione, ci sembra che la diminuzione di potere rifrangente che si osserva nei nuclei eterociclici possa spiegarsi ammettendo che l'elemento estraneo polivalente, e che tende a manifestare la sua valenza massima, indebolisca l' energia ottica del doppio legame, il quale allora non esercita più sulla rifrazione la sua azione consueta e si hanno così per le rifrazioni molecolari trovate dei numori minori che per le rifrazioni molecolari calcolate : tale azione sembra che gli elementi estranei la esercitino anche sui doppi legami in catena aperta.

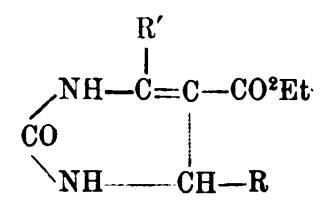
Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Novembre 1893.

Etere benzalbiuretamidocrotonico e benzalbiureto;

nota di PIETRO BIGINELLI.

(*Giunta l' 8 marzo 1894*).

Benzalbiuretamidocrotonico.

Nella Memoria pubblicata nella Gazzetta chimica [1] descrissi una serie di Uramidi aldeidiche degli eteri acetil ed ossalacetico. Dimostrai come la reazione fra urea, aldeide e gli eteri sopramenzionati fosse generale, nel senso che posti a reagire in quantità equimolecolari, mediante eliminazione di due molecole d' acqua, dettero sempre composti a catena chiusa e colla formola generale seguente :

ove con R si indichi un residuo aldeidico qualunque e con R′ il ($—CH^3$) dell' etere acetilacetico, oppure il ($—CO^2C^2H^5$) dell' etere ossalacetico.

Mi rimaneva da provare se la reazione succedeva anche con un' altra amide di costituzione e funzione poco diversa dall' urea; per questo, nella reazione che descriverò, sostituii, all' urea il biureto idrato.

A ricadere feci bollire per 4-5 ore una miscela formata di gr. 12,1 di biureto idrato finamente polverizzato, con gr. 10,6 di aldeide benzoica e gr. 13 di etere acetilacetico in 40-50 cc. di alcool assoluto, a cui aggiunsi ancora un paio di goccie di acido cloridrico concentrato. Per ebollizione a poco a poco il biureto si scioglie e il liquido si colora in giallo.

Per raffreddamento si deposita dal liquido una sostanza solubile

(1) Gazz. chim, ital. t. XXIII, parte I, 1893.

in alcool, molto più a freddo che non a caldo, dal quale si deposita in ciuffi di piccoli aghi fusibili a 184-185°.

Questo composto si può ancora ottenere, e più rapidamente, scaldando la miscela dei tre componenti fino a fusione completa del biureto idrato e mantenendo poi il tutto per qualche tempo verso 170°. Si lascia in seguito raffreddare la massa, che diventa solida, si lava prima bene con etere per esportare l'aldeide benzoica e l'etere acetilacetico rimasti inalterati, dopo si lava ancora con acqua calda per esportare la parte di biureto rimasto inattaccato, e finalmente il residuo, che sarà formato quasi esclusivamente dal composto che si cerca, si fa sciogliere e cristallizzare dall'alcool.

Gli aghi che si ottengono diedero i seguenti risultati analitici:

Gr. 0,2025 di sostanza fornirono CO^2 gr. 0,4130 e H^2O gr. 0,1112.
" 0,2154 " " " " 0,4406 " " 0,1176.
" 0,1564 " " " 17 cc. di N secco a 14°,5 e 761 mm.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{15}H^{19}N^3O^5$
C	55,62	55,78	56,07
H	6,10	6,06	5,91
N	—	12,98	13,08

La formola, a cui portano questi dati analitici, corrisponda all'equazione seguente:

$$\underset{\text{biureto idrato}}{C^2H^7N^3O^3} + \underset{\text{ald. benzoica}}{C^7H^6O} + \underset{\text{etere acetac.}}{C^6H^{10}O^3} - 2H^2O = C^{15}H^{19}N^3O^5$$

Questo composto oltrechè nell' alcool, è anche un po' solubile nell' etere; è invece affatto insolubile nell' acqua. Non dà più la reazione caratteristica del biureto, e se viene scaldato cogli acidi o alcali diluiti svolge odore di aldeide benzoica. Già a freddo si scioglie negli alcali diluiti, colorando la soluzione in giallo per scomposizione parziale; però la maggior parte si può riottenere inalterato se nella soluzione si fa arrivare una corrente di anidride carbonica. Il composto, sospeso in acqua, non è punto attaccato

dall'acido nitroso nascente. Scaldato in istufa fra 100-110° per due ore non perde acqua.

Tutti questi comportamenti di tale composto dimostrano la sua analogia di costituzione coll' etere benzuramido-crotonico e colle uramidi aldeidicbe in generale dell'etere acetilacetico già descritte (loco citato), per cui credo di potergli pure attribuire una formola analoga di costituzione :

```
            CH³
            |
      NH—C=C—CO²Et
     /        |
   CO         |
     \        |
      >NH     |           + H²O
     /        |
   CO         |
     \        |
      NH - - CH—C⁶H⁵
```

Etere idrobenzalbiuretamidocrotonico [1].

Benzalbiureto.

La formazione dell' etere benzalbiuretamidocrotonico, avvenuta quasi nelle stesse condizioni in cui si ottiene l' etere benzuramidocrotonico e tutte le altre uramidi descritte nella Memoria già avanti citata, mi spinse a tentare la formazione di composti del biureto colle aldeidi, paragonabili alle ureidi.

Nelle stesse condizioni in cui si ottengono la maggior parte delle ureidi, il biureto non reagisce coll'aldeide benzoica, nè in soluzione acquosa nè alcoolica anche dopo lunga ebollizione.

Se si scalda invece a bagno d' olio, in quantità equimolecolari, aldeide benzoica e biureto idrato, si vedrà verso 100° svolgersi dalla massa del vapor d' acqua (forse l' acqua del biureto idrato) poi quasi smettere, per poi ripigliare lo svolgimento insieme a poco

[1] M'interessa qui fare osservare come il comportamento del composto descritto, specialmente colla potassa e soda e la sua riprecipitazione inalterato per azione di una corrente di anidride carbonica, sia perfettamente analogo a quello del biureto, e quindi parrebbe che la molecola d' acqua che questo contiene sia come acqua di costituzione.

vapore d'aldeide oltre i 150^0, temperatura a cui avviene la fusione completa della massa. Io però portai la temperatura del bagno fino quasi a 170^0 e lo tenni a quella temperatura per qualche tempo, cioè finchè lo svolgimento del vapor d' acqua non era cessato e subentrava un leggero odore ammoniacale.

Lasciai allora raffreddare la massa cristallina, la polverizzai e lavai prima con alcool ordinario per esportare l'aldeide in eccesso e, dopo asciugata, con acqua per esportare il biureto inalterato. Ottenni in questo modo una piccola quantità di sostanza perfettamente bianca, un po' solubile in acqua ed in alcool specialmente a caldo, dai quali solventi cristallizza in piccoli mammelloni che fondono a 272-273^0 con decomposizione.

All'analisi questo composto diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2006 di sostanza fornirono 38,4 cc. di N secco a 22^0 e 746^{mm},5.

Da cui si ricava:

	trovato	calcolato per $C^9H^9N^3O^2$
N %	21,85	21,98

Questa formola porta all'equazione seguente:

$$\underset{\text{biureto idrato}}{(C^2H^5N^3O^2 + H^2O)} + \underset{\text{ald. benzoica}}{C^7H^6O} - 2H^2O = C^9H^9N^3O^2.$$

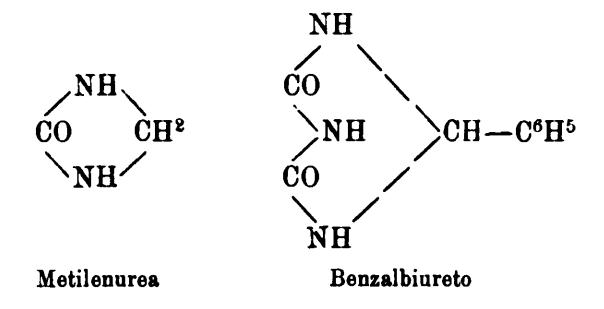
Questo composto non dà più la reazione del biureto.

Bollito a lungo con acqua, in parte si scompone.

Nella potassa o soda diluita e fredda si scioglie e riprecipita inalterato per azione di una corrente di anidride carbonica. In ammoniaca liquida non si scioglie. Si scompone profondamente se la soluzione potassica si porta all'ebollizione, mandando odore di aldeide benzoica. Anche gli acidi diluiti a freddo non hanno azione sopra tale composto, a caldo invece lo scompongono nello stesso modo degli alcali fissi.

Insomma il comportamento di tale composto è quasi identico a quello delle ureidi aldeidiche, colla sola differenze che queste sospese in acqua reagiscono coll'acido nitroso nascente, mentre invece quello rimane inalterato. Per questo riguardo si potrebbe parago-

nare alla metilenurea e per analogia di costituzione si potrebbe dare la formola seguente :

Metilenurea   Benzalbiureto

Questo benzalbiureto non reagisce più coll' etere acetilacetico, anche portando la miscela a 180^0 e in presenza di una goccia di acido cloridrico concentrato.

Firenze. Lavoro eseguito in parte nel laboratorio del prof. Schiff e parte in qnello del prof. Guareschi.

Sopra una nuova sostanza estratta dai licheni;

di E. PATERNÒ e di F. CROSA

(*Giunta il 4 marzo 1894*).

Già da alcuni anni uno di noi aveva fatto raccogliere una certa quantità di un lichene che cresce sulle rocce calcari dei monti che circondano Piana dei Greci in Provincia di Palermo, che all'apparenza si avvicina alla Zeora sordida ed alla Lecanora atra, e solo era un poco meno colorato della prima e meno bianchiccio della seconda. Il prof. R. Pirotta, che ha avuto la gentilezza di esaminare questo lichene, lo ha riconosciuto per *Lecanora* (*Zeora*) *sulphurea Schaer.*

Questo lichene trattato con l'etere in un apparecchio a spostamento cede a questo solvente oltre ad una resina bruna , un abbondante quantità di una sostanza cristallina colorata più o meno in giallo secondo che provenga dalla prima o dalle ultime estrazioni. Questa sostanza cristallina è un miscuglio essenzialmente formato di acido usnico, e di una nuova sostanza ben cristallizzata ed incolora. Contiene ancora una notevole quantità di sordinina, estratta da Paternò dalla Zeora sordida, ed in piccola proporzione dell'acido rangiformico estratto dallo stesso Paternò dalla Cladonia rangiferina. Dopo una serie di tentativi abbiamo trovato che il miglior metodo di separare la nuova sostanza dall' acido usnico, era quello di trattare il miscuglio dopo una prima purificazione per cristallizzazione dall'alcool o dalla benzina, con solfuro di carbonio a caldo, filtrare la soluzione bollente e lavare con nuovo solfuro di carbonio la parte indisciolta; il solvente trasporta tutto l'acido usnico, e la nuova sostanza che rimane indisciolta, premuta fra carta e disseccata all'aria, si consegue facilmente pura cristallizzandola ancora una o due volte dall'alcool bollente. Da 615 gr. del prodotto di estrazione grezzo si ebbero così 235 gr. della nuova sostanza pura, ossia il 38 $^0/_0$.

Questa sostanza dall' alcool ordinario cristallizza in magnifiche lamelle di splendore madreperlaceo e di color bianco lievemente perlaceo. Si fonde a 92-93^0. Essa contiene dell'acqua di cristallizzazione, che perde per la lunga esposizione all'aria e molto facil-

mente nel vuoto in presenza di acido solforico, e riprende se ritorna a cristallizzarsi dall'alcool ordinario. Se la sostanza disidratata si cristallizza dalla benzina, dalla ligroina, dall' etere o dall' etere acetico, nei quali è più o meno solubile, allora si ottiene in minuti cristalli che hanno il punto di fusione situato a 123-124°.

La sostanza cristallizzata dall'alcool acquoso e fusibile a 92-93°, se si scalda in una stufa ad aria perde rapidamente l'acqua e si trasforma in un liquido abbastanza mobile, che pel raffreddamento si rapprende in una massa vetrosa, perfettamente trasparente, durissima ed a frattura concoide, che pel raffreddamento si contrae frangendosi in diversi sensi. Questa modificazione vetrosa si fonde verso 65°, e si trasforma facilmente in quella cristallina fusibile a 123-124° per effetto della semplice polverizzazione in un mortaio: umettata con alcool acquoso ed abbandonata per pochi minuti assorbe l'acqua con forte elevazione di temperatura, si rigonfia, e diventa bianca polverosa trasformandosi nel composto idrato fusibile a 93-93°. L' andamento esteriore del fenomeno è analogo a quello dello spegnimento della calde anidra.

La sostanza completamente disidratata per disseccamento nel vuoto, o cristallizzata da un miscuglio di benzina e ligroina, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,3356 fornirono gr. 0,7955 di CO_2 e gr. 0,1905 di H_2O.
II. gr. 0,4177 fornirono gr. 0,9892 di CO_2 e gr. 0,2365 di H_2O.
III. gr. 0,3421 fornirono gr. 0,8155 di CO_2 e gr. 0,2020 di H_2O.
IV. gr. 0,3540 fornirono gr. 0,8383 di CO_2 e gr. 0,2016 di H_2O.
V. gr. 0,3933 fornirono gr. 0,9299 di CO_2 e gr. 0,2204 di H_2O.
VI. gr. 0,4062 fornirono gr. 0,9569 di CO_2 e gr. 0,2206 di H_2O.
VII. gr. 0,3287 fornirono gr. 0,7955 di CO_2 e gr. 0,1943 di H_2O.
VIII. gr. 0,5115 fornirono gr. 1,2270 di CO_2 e gr. 0,2017 di H_2O.

Ossia per 100:

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Media
Carbonio	64,73	64,58	65,01	64,50	64,48	64,16	65,98	65,42	64,84
Idrogeno	6,30	6,28	6,55	6,32	6,22	6,02	6,56	6,33	6,32

Questi risultati conducono alla formola grezza:

$$C_9H_{10}O_3$$

per la quale si calcola :

Carbonio	65,06
Idrogeno	6,02

Però, secondo tutta probabilità, essa deve triplicarsi e trasformarsi in quella

$$C_{27}H_{30}O_9$$

Ammessa quest'ultima formola per la sostanza anidra, a quella idrata che si fonde a 92-93°, corrisponde l'altra

$$C_{27}H_{30}O_9 + H_2O\ .$$

Infatti :

Gr. 2,6236 di sostanza cristallizzata dall'alcool acquoso riscaldata per 4 ore a 100° perdettero gr. 0,1041.

Ossia per 100 :

Acqua	3,96

mentre per la formola sopraindicata si calcola :

Acqua	3,48

In principio del nostro studio avevamo supposto che la sostanza cristallizzata dell'alcool, anzichè dell'acqua, contenesse di questo solvente. Ad eliminare ogni dubbio, oltre alle esperienze qualitative, che ci provarono che trattavasi veramente di acqua, ne abbiamo fatto una che crediamo decisiva. Abbiamo cioè riscaldato una porzione di sostanza contenuta in un tubo ad U in un bagno di paraffina a 130°, ed in corrente di ossigeno; il prodotto volatile trasportato dall'ossigeno lo abbiamo fatto traversare per un tubo a combustione pieno di ossido di rame riscaldato, al quale erano legati i soliti apparecchi per condensare l'acqua ed assorbire l'anidride carbonica. Partendo da gr. 1,8351 di sostanza abbiamo da un lato constatato una perdita di peso di gr. 0,0818 e dall'altra nel tubo a cloruro di calcio abbiamo avuto un aumento di peso di gr. 0,0863 e nelle bolle a potassa di gr. 0,074. Questa esperienza escludere in modo assoluto che il nostro prodotto cristallizzasse con alcool, dapoichè gr. 0,0818 di alcool avrebbero dovuto fornire gr. 0,1564 di CO_2.

La quantità di acqua che si calcola da quest'ultima determinazione corrisponde per 100 a

4,45

il che prova soltanto che la sostanza non era perfettamente disseccata, e forse conteneva ancora tracce piccolissime del solvente.

Abbiamo voluto fare una combustione della sostanza idrata.

Gr. 0,6497 ci fornirono gr. 1,4863 di CO_2 e gr. 0,387 di H_2O.

Cioè per 100 ;

Carbonio	62,39
Idrogeno	6,63

mentre per la formola $C_{27}H_{30}O_9 + H_2O$ si calcola :

Carbonio	62,79
Idrogeno	6,20

In quanto concerne la natura chimica di questa sostanza, i risultati finora ottenuti non ci permettono di fare nessuna supposizione fondata. Essa si scioglie facilmente negli idrati alcalini a freddo, ed è riprecipitata inalterata dagli alcali; però le soluzioni alcaline, si colorano rapidamente all'aria alterandosi; anche la soluzione ammoniacale si colora fortemente all'aria resinificandosi in poche ore. La soluzione alcoolica si colora col cloruro ferrico in violetto intenso, riduce la soluzione di nitrato di argento, ed anche abbastanza rapidamente il liquore di Fehling.

La soluzione ammoniacale preparata di recente precipita colla maggior parte delle soluzioni saline, sia dei metalli alcalino-terrosi, sia dei metalli pesanti; ma non ci è riuscito di ottenere composti che presentassero le necessarie garanzie di purezza, tranne di quello argentico. Questo si prepara trattando la soluzione alcoolica della sostanza con ammoniaca goccia a goccia sino a leggiera reazione alcalina, e mischiandola a freddo e nell'oscurità con una soluzione parimenti alcoolica di nitrato di argento. Si ottiene così un precipitato bianco gelatinoso, che si raccoglie sopra un filtro, si lava con alcool, poi si spappola nell'acqua, si raccoglie nuovamente sul filtro e si lava con acqua fino che questa non dia più

reazione sensibile di sali di argento, e si dissecca finalmente nel vuoto sopra acido solforico preservandolo dall' azione della luce. Questo composto argentico ci ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,5609 fornirono gr. 1,1173 di CO_2, gr. 0,2648 di H_2O e gr. 0,0999 di Ag;

II. gr. 0,4965 fornirono gr. 0,9950 di CO_2, gr. 0,2316 di H_2O e gr. 0,0880 di Ag;

III. gr. 0,4641 fornirono gr. 0,9245 di CO_2, gr. 0,2182 di H_2O e gr. 0,0821 di Ag.

Cioè per 100 :

	I.	II.	III.
Carbonio	54,32	54,64	54,32
Idrogeno	5,24	5,18	5,22
Argento	17,81	17,72	17,68

La formola più semplice che si calcola da questi dati, ammettendo nella molecola un solo atomo di argento, è quella

$$C_{27}H_{29}O_9Ag$$

per la quale si calcola :

Carbonio	53,55
Idrogeno	4,79
Argento	17,87

Ed è appunto per la composizione di questo sale argentico che noi abbiamo creduto di assegnare alla nuova sostanza la formola $C_{27}H_{30}O_9$, invece di quella più semplice $C_9H_{10}O_3$ che si deduceva dall'analisi elementare.

Il peso molecolare che si calcola per il nuovo prodotto dalla quantità di argento trovato nelle analisi riportate è :

I.	II.	III.
498	502	503

mentre alla formola $C_{27}H_{30}O_9$ corrisponde il peso molecolare 498.

Noi abbiamo fatto numerose esperienze per determinare il peso molecolare della nostra sostanza sia col metodo crioscopico di Raoult, sia con quello ebullioscopico di Beckmann; ma l' innalza-

mente nel punto di ebullizione e le depressioni nel punto di congelamento dei vari solventi adoperati sono stati così piccoli e portano a pesi molecolari così elevati, da non permettere di trarne alcuna conseguenza attendibile, e noi ci esentiamo dal riportare i dati ottenuti.

Come abbiamo già accennato, nulla possiamo pel momento affermare sulla natura chimica di questa sostanza, e dal fatto della sua facile solubilità nelle soluzioni alcaline, e dalla esistenza del composto argentico non ci crediamo neanco autorizzati ad ammettere che essa abbia i caratteri di un vero e proprio acido. Ed invero il composto argentico è una sostanza amorfa, pochissimo stabile, che si decompone per l'ebollizione con l'acqua; trattato con acido cloridrico diluito, si rigenera la sostanza primitiva; esso per l'azione del joduro di etile non dà un etere corrispondente, ma forma bensì del joduro argentico, rigenerando la sostanza primitiva, che cristsllizzata dall'alcool, si fonde a 92-93°, e diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3851 fornirono gr. 0,8891 di CO_2 e gr. 0,2253 di H_2O.

Cioè in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{27}H_{30}O_9 + H_2O$
Carbonio	62,94	62,79
Idrogeno	6,49	6,20

mentre per l'etere etilico $C_{27}H_{29}O_8 . O . C_2H_5$ si calcola:

Carbonio	66,16
Idrogeno	6,46

Abbiamo studiato l'azione degli acidi su questa sostanza e brevemente accenneremo ai principali risultati ottenuti. Se si fa bollire con acido cloridrico o jodidrico diluiti per tre o quattro ore· essa in principio si fonde e si attacca alle pareti del pallone prendendo un' apparenza vischiusa, poi mano mano che l' ebollizione procede si solidifica in una massa amorfa giallastra. Questa, raccolta, lavata e purifica per cristallizzazione dall' alcool, si ottiene sotto forma di cristalli prismatici trasparenti ed incolori, che all'aria effloriscono, perdendo dell'acqua, e trasformandosi in una polvere bianca, opaca, che si fonde a 142-143°.

All'analisi questa nuova sostanza ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 1,7615 di sostanza cristallizzata dall'alcool acquoso e non efflorita riscaldata per 4 ore a 120°, perdette gr. 0,0719 di acqua;

II. gr. 0,3332 di sostanza disseccata fornirono gr. 0,8952 di CO_2 e gr. 0,1720 di H_2O;

III. gr. 0,3837 fornirono gr. 0,9519 di CO_2 e gr. 0,2160 di H_2O.

Cioè in 100 parti :

	I,	II.	III.
Acqua	4,08	—	—
Carbonio	—	67,79	67,65
Idrogeno	—	5,73	6,23

Questi risultati conducono alla formula $C_{27}H_{28}O_8 + H_2O$ per la quale si calcola :

Acqua	3,75	
Carbonio	67,50	nella sostanza anidra.
Idrogeno	5,79	nella sostanza anidra.

Come si vede, adunque, per l'ebollizione con gli idracidi diluiti si forma un prodotto di disidratazione per eliminazione di una sola molecola di acqua. Questo stesso prodotto sembra inoltre formarsi riscaldando la sostanza primitiva per alcuni minuti con acido solforico e precipitando con acqua; per trattamento con cloruro di acetile, ed anche facendo bollire con soluzione diluita di carbonato sodico, e precipitando con un acido la soluzione che si forma.

Questo prodotto di disidratazione, a differenza della sostanza primitiva, non si scioglie più negli idrati alcalini, a meno che siano in soluzione concentratissima nel quale caso si decompone; da esso non si riesce ad ottenere un composto argentico.

Risultati in qualche modo migliori abbiamo ottenuto per l'azione della potassa in fusione. Gr. 13 di sostanza, e gr. 130 di potassa alla calce un poco umettata si riscaldarono per circa un'ora a bagno di parafina fra 180 e 210°: avviene una reazione abbastanza energica, e la massa si rigonfia, senza che si svolgano gaz. Dopo raffreddamento si trattò con acqua e posoia con acido solforico

diluito sino a leggiera reazione acida; si separa un olio bruno, che fu distillato in una corrente di vapore, la quale trasporta un acido volatile che in parte si separa sotto forma di goccioline oleose ed in parte resta in soluzione nell'acqua. Agitando con etere, e distillando il solvente, si ottennero gr. 5 circa del nuovo acido. Sottoposto alla distillazione passa completamente a 199-200° e si ottiene facilmente incoloro e puro. Una combustione fornì i seguenti risultati, che conducono alla formola $C_6H_{12}O_2$.

Infatti :

Gr. 0,3251 di sostanza diedero gr. 0,7350 di CO_2 e gr. 0,3032 di H_2O.

Cioè per 100 :

	trovato	calcolato
Carbonio	61,64	61,06
Idrogeno	10,33	10,33

Si tratta adunque di un acido caproico, come del resto era stato svelato dall'odore caratteristico di burro rancido. — Per caratterizzare meglio l'acido caproico da noi ottenuto, dopo esserci assicurati che esso si solidificava in un miscuglio frigorifero di sale e neve, dando una massa bianca cristallina, che si fonde completamente a —2°, ne abbiamo preparato alcuni derivati.

Il sale di bario ottenuto neutralizzando l'acido con idrato baritico, cristallizza dall'acqua in lamine brillanti che non contengono acqua di cristallizzazione.

Il sale di argento ottenuto precipitando la soluzione del sale precedente con nitrato argentico, si precipita sotto forma di polvere pesante, che dall'acqua bollente cristallizza in laminette splendenti giallastre, poco sensibili all'azione della luce e del calore.

All'analisi ha fornito i seguenti risultati :

Gr. 0,1052 di sale diedero gr. 0,1268 di CO_2, gr. 0,0511 di H_2O e gr. 0,0512 di Ag.

Ossia per 100 :

	trovato	calcolato per $C_6H_{11}O_2Ag$
Carbonio	32,87	32,28
Idrogeno	5,38	4,93
Argento	48,66	48,43

Abbiamo pure preparato l'amide, seguendo le indicazioni di Hoff-

mann, scaldando cioè a 230° in tubo chiuso il sale di ammonio; essa si presenta in laminette bianchissime, trasparenti, untuose al tatto e fusibili a 100°.

Il punto di fusione dell' amide, ed il fatto che il sale di bario cristallizza anidro, non lasciano dubbio che l'acido caproico da noi ottenuto sia identico all'acido caproico normale, preparato la prima volta sinteticamente da Lieben e Rossi (1); e lo differenziano sicuramente dagli altri isomeri finora conosciuti.

La formazione dell' acido caproico normale dalla sostanza che abbiamo estratto dalla Lecanora Sulphurea non è certo priva di importanza, tanto più che è la prima volta che si ottiene da un prodotto di licheni un acido grasso già abbastanza elevato nella serie. È pure notevole il fatto che ammessa per la nuova sostanza la formola $C_{27}H_{30}O_9$, poichè da essa si forma quasi il 50 % di acido caproico, che è un composto a 6 atomi di carbonio, è evidente che nella sua molecola debbono esistere più aggruppamenti che per l'azione della potassa possono dare origine a un tale acido.

Non essendo presumibile che l'acido caproico sia l'unico prodotto dell'azione della potassa fusa sulla nostra sostanza, noi abbiamo fatto numerosi tentativi per rintracciare i prodotti complementari di questa reazione, ma i nostri sforzi sono riusciti finora vani.

Continueremo queste ricerche nella speranza di potere chiarire la natura chimica del nuovo corpo in esame, e le relazioni di costituzione che la collegano all'acido caproico.

Sopra un polimero dell'epicloridrina;

di E. PATERNÒ e di V. OLIVERI.

(*Giunta il 4 marzo 1894*).

Alcuni anni addietro ci siamo occupati di parecchi derivati organici fluorurati, e fra gli altri abbiamo descritto gli acidi fluobenzoici, la fluorobenzina, ed il fluorotoluene. Se però è stato pos-

(1) Gazz. chim. t. I, pag. 314, e t. III, pag. 27.

sibilo a noi e ad altri chimici di preparare dei prodotti di sostituzione fluorurati di sostanze aromatiche, per quanto concerne quelli della serie grassa, se si tolgono alcuni fluoruri alcoolici preparati in tempo molto remoto, può dirsi che non si conosce nulla o quasi nulla.

Considerando la facilità con la quale l'ossido di etilene si combina agli idracidi per fornire dei veri alcooli clorurati (cloridrina, bromidrina, ed jodidrina del glicol) sembrò ad uno di noi che sarebbe stato facile per la diretta combinazione dell'acido fluoridrico e dell' ossido di etilene di preparare l' alcool etilico fluorurato $CH_2Fl . CH_2 . OH$; però la esperienza provò che l'ossido di etilene viene bensì assorbito rapidamente e completamente dalla soluzione acquosa di acido fluoridrico, con elevazione notevolissima di temperatura: ma non ci fu possibile di constatare la formazione della fluoridrina, anzi fu osservato che l' acido fluoridrico assorbe una quantità di ossido di etilene molto maggiore di quella corrispondente alla reazione che si prevedeva. La difficoltà di disporre di una considerevole quantità di ossido di etilene, pel suo prezzo molto elevato, fece sospendere quello studio, e ci suggerì invece di studiare l'azione dell'acido fluoridrico sull'epicloridrina, la quale è un composto, nella sua costituzione e nel suo comportamento chimico, del tutto analogo all' ossido di etilene, che può aversi a prezzo molto più basso.

La reazione fra l' epicloridrica e l' acido fluoridrico in soluzione concentrata, è molto energica, ed avviene con grande svolgimento di calore, tanto da fare entrare la massa in ebollizione; anche in questo caso abbiamo potuto osservare che l' azione continua energica aggiungendo all'acido fluoridrico una quantità di epicloridrina molto maggiore di quella richiesta dal rapporto C_3H_5ClO : HFl.

Ecco come abbiamo operato. S' introducono in un recipiente di platino cc. 20 di soluzione concentrata di acido fluoridrico, e vi si versano cc. 200 di epicloridrina, per porzioni non maggiori di 1 cc. alla volta, agitando bene ed aspettando sempre prima di una nuova aggiunzione che sia cessata la reazione energica prodotta dalla precedente. Il prodotto ottenuto si presenta quale un liquido quasi incoloro, vischioso, insolubile nell'acqua. Dopo 24 ore di riposo lo abbiamo trattato con carbonato sodico sino a leggiera reazione alcalina, e poscia lo abbiamo lavato replicate volte con

acqua distillata sino a che questa non aveva più reazione alcalina. Il prodotto così liberato dall' acido fluoridrico fu distillato in una corrente di vapore, la quale trasporta soltanto una piccola quantità di epicloridrina rimasta inalterata. L'olio non trasportato dal vapore, separato dall'acqua con un imbuto a chiavetta, disseccato lasciandolo sotto una campana in presenza di acido solforico, per lo scaldamento a 300° si decompone; nel vuoto, sotto la pressione di 5 mm. distilla in parte sotto i 200°, ma alterandosi profondamente.

Non essendoci riuscito di purificare questo prodotto per distillazione, ci siamo contentati dopo averlo ben lavato, con carbonato sodico prima e poi con acqua distillata, a scioglierlo nell' alcool puro, filtrare la soluzione, distillare l'alcool, riscaldare in una stufa a 110°, e poscia completare il disseccamento nel vuoto in presenza di acido solforico. Il nuovo prodotto si presenta allora sotto forma di un liquido leggermente colorato in giallo, più consistente della glicerina, di sapore piccante, più pesante dell' acqua, solubile in alcool, etere, benzina, acido acetico.

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

I. gr. 0,5181 fornirono gr. 0,7939 di AgCl;
II. gr. 0,5025 fornirono gr. 0,7058 di CO_2 e gr. 0,2996 di H_2O;
III. gr. 0,4375 fornirono gr. 0,6208 di CO_2 e gr. 0,2217 di H_2O.

Ossia in 100 parti :

	I.	II.	III.
Cloro	37,91	—	—
Carbonio	—	38,33	38,72
Idrogeno	—	5,62	5,62

Questi risultati corrispondono alla composizione dell'epicloridrina, per la quale si calcola in 100 parti :

Cloro	38,90
Carbonio	38,37
Idrogeno	5,40

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico

in soluzione nella benzina ci ha fornito i seguenti risultati, che furono del resto già pubblicati da noi fin dal 1889 [1]:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare per C_3H_5ClO
2,1362	0^0,17	0,079	7,31
6,1582	0^0,42	0,068	6,29
10,6320	1^0,415	0,133	12,30

Quantunque queste determinazioni abbiano bisogno di essere ripetute, se non altro per lo strano comportamento della sostanza col variare della concentrazione, pure esse non lasciano dubbio che si tratti di un polimero dell'epicloridrina.

Abbiamo studiato il comportamento di questa sostanza con la fenilidrazina e con l'idrossilammina, ma non siamo riusciti ad ottenere nè l'idrazone, nè l'ossima.

Ossidata con l'acido nitrico fornisce principalmente anidride carbonica ed acido ossalico; col permanganato l'ossidazione è più lenta, ma non ci è stato possibile esaminare i prodotti formati.

Con l'anidride acetica a 200^0, e col cloruro di acetile a 100, abbiamo potuto constatare la formazione di derivati acetili, ma non ci è stato possibile averli in istato di purezza.

Un risultato importante abbiamo ottenuto riscaldando in tubi chiusi a 200^0 il prodotto di trasformazione dell'epicloridrina, con acqua acidulata di acido solforico. Si forma una sostanza semisolida che, abbandonata per lungo tempo all'aria, va gradatamente ispessendosi, e finisce per trasformarsi in una massa bianca, resinosa, infusibile, insipida ed inodora. Questa nuova sostanza è insolubile nell'acqua, nella benzina, nell'alcool, nell'etere ed in generale in tutti in solventi ordinarî; è anche insolubile nelle soluzioni alcaline e degli acidi diluiti. Brucia sulla lamina di platino senza lasciar residuo. Riscaldata in un tubo chiuso ad una estremità, si carbonizza ed emette vapori di odore misto di acetone ed acido acetico, mentre distillano sostanze catramose; in una parola si comporta come il legno.

[1] Vedi: Paternò, Gazz. chim. t. XIX, p. 656.

All'analisi elementare ci ha fornito in 100 parti :

Cloro	3,38
Carbonio	47,56
Idrogeno	8,70
Ossigeno per differenza	39,27
	100,00

La conseguenza più probabile che possa dedursi dai risultati di questa analisi, messi in confronto alla composizione della sostanza primitiva, si è che il piccolo tenore in cloro provenga da una reazione incompleta, o da incompleta purificazione del prodotto, e che operando in migliori condizioni si riuscirà ad ottenere una sostanza affatto esente di cloro.

In quanto alla natura dell' ultimo prodotto è notevole la somiglianza che ha col celluloso.

Noi pubblichiamo queste notizie, per quanto incomplete, al solo scopo di riservarci il campo di questi studii, che non è improbabile che potranno condurre a risultati di grande importanza.

Rifrazione atomica di alcuni elementi;

di A. GHIRA.

(*Giunta il 21 febbraro 1894*).

Il moltiplicarsi degli studi sul potere rifrangente degli elementi diversi dal carbonio non si può dire che sin qui abbia portato molta luce sulle variazioni che il potere rifrangente stesso subisce : talvolta sembra che le variazioni nella rifrazione atomica sieno intimamente legate con quelle nella capacità di saturazione, e che, se la forma di combinazione si mantiene la stessa, nessuna influenza eserciti la natura degli atomi che ne fanno parte : talvolta appare perfettamente il contrario: spesso anche delle variazioni non ci possiamo in nessun modo render ragione in base a considerazioni di ordine puramente chimico. Siamo ancora assai lontani, io credo,

dalla possibilità di lavori teorici d'indole generale sulle variazioni del potere rifrangente atomico degli elementi e non vi è da fare altro attualmente che accumulare dei nuovi fatti e ricavare da questi le conclusioni più immediate senza tentare di stabilire regole generali. In questa Nota porto appunto un nuovo contributo alla conoscenza del potere rifrangente atomico di alcuni elementi; mi affretto a pubblicare ciò che ho fatto sin qui giacchè la mia partenza da Padova mi costringe per qualche tempo a interrompere il lavoro.

Mercurio

Di stabilire la rifrazione atomica del mercurio si occupò il Gladstone [1] il quale trovò che questo metallo presentava difficoltà maggiori che non molti altri da lui studiati : infatti i valori da lui dedotti e che qui riportiamo non sono fra loro molto concordanti: si riferiscono alla riga A dello spettro solare e alla formula *n* :

	Rifrazione atomica del mercurio
Dal bicloruro nell'acqua . . .	19,8
„ „ nell'alcool . . .	14,2
„ nitrato mercuroso	20,8
„ cianuro mercurico	16,0
„ calomelano cristallizzato . .	22,0
„ mercurio metile.	22,7

Le differenze, come fa notare il Gladstone, sono assai maggiori di quelle che potrebbero essere attribuite ad errori di osservazione. Come rifrazione atomica definitiva, egli dà, ma con un punto interrogativo, il numero 20,2.

Io ho esaminato i seguenti composti :

Mercurio dimetile, $Hg(CH_3)_2 = 230$.

Proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino. Una determi-

[1] J. H. Gladstone, " On the Refraction-Equivalents of the Elements-Philosophical Transactions. „ Vol. 16, parte I, pag. 9. Anno 1870.

nazione di densità di vapore col metodo di V. Meyer mi dètte i seguenti risultati:

$p = 0,3261 \qquad V = 34,5$ cc. $\qquad t = 25^0 \qquad H = 753,5$ mm.

	trovata	calcolata per $Hg(CH_3)_2$
Densità di vapore rispetto all'aria	8,31	7,95

Le determinazioni ottiche furono eseguite alla temperatura di 22°,2.

$$d_4^{22,2} = 2,95412 \; ; \; \mu_{H_\alpha} = 1,52780 \; ; \; \mu_H = 1,53266;$$
$$\mu_{H_\beta} = 1,54474 \; ; \; \mu_{H_\gamma} = 1,55588 \; .$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,17866 : \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,10420;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 41,09 \; ; \; P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 23,96.$$

Di qui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di Hg	23,29	12,76

Il Gladstone aveva trovato $P\frac{\mu_A - 1}{d} = 40,54.$

Mercurio dietile, $Hg(C_2H_5) = 258.$

Proveniva pure dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino. Una determinazione di densità di vapore col metodo di V. Meyer mi dètte i seguenti risultati:

$p = 0,1348 \qquad V = 13$ cc. $\qquad t = 24^0 \qquad H = 732,2$ mm.

	trovata	calcolata per $Hg(C_2H_5)_2$
Densità di vapore rispetto all'aria	9,07	8,92

Le esperienze furono eseguite alla temperatura di 23°,2.

$$d_4^{23,2} = 2,42346 \; ; \; \mu_{H_\alpha} = 1,53519 \; ; \; \mu_D = 1,53990;$$
$$\mu_{H_\beta} = 1,55190 \; ; \; \mu_{H_\gamma} = 1,56240.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,22083 \; ; \; \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,12842;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 56,97 \; ; \; P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 33,13.$$

Di qui :

	n	n^2
Rifrazione atomica di Hg	23,97	12,81

Il Gladstone ([1]) per $P\frac{\mu_A - 1}{d}$ aveva trovato 51,48 numero che si allontana assai da quello trovato da me.

Mercurio difenile, Hg $(C_6H_5)_2$ = 354.

Proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino. Due determinazioni del peso molecolare col metodo crioscopiso in soluzione benzolica dettero i seguenti risultati :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $Hg(C_6H_5)_2$
2,2697	0°,34	0,1409	45,65
5,0455	0°,66	0,1308	46,30

Le esperienze ottiche furono eseguite in soluzione benzolica alla temperatura di 22°,7: le costanti del benzolo erano le seguenti alla temperatura di 23°,1.

$$d_4^{23,1} = 0,87723 \; ; \; \mu_{H_\alpha} = 1,49381 \; ;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,56291 \; ; \; \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33175.$$

% della soluzione 8,6576 ; $d_4^{22,7} = 0,92442$; $\mu_{H_\alpha} = 1,50113$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{(soluzione)} = 0,54210;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{(sostanza)} = 0,32260 \; ; \; P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 114,20.$$

([1]) Loco citato.

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,31877 \text{ ;}$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0,18190 \text{ ; } P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 64,39.$$

Di qui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di Hg	26,80	13,55

Nitrato mercuroso, $HgNO_3 = 262$.

Credetti opportuno di esaminare il nitrato mercuroso per ricercare se la variazione nella forma di combinazione porta con sè forti differenze nel potere rifrangente atomico, non sapendo quanto possa essere attendibile la determinazione fatta moltissimo tempo fa dal Brewster sul calomelano cristallizzato, che è quella appunto riportata dal Gladstone. Preparai con tutte le cure il nitrato mercuroso e l'esame lo feci in soluzione in acido nitrico. L'acido nitrico aveva le seguenti costanti alla temperatura di $8^0,5$:

$$d_4^{8,5} = 1,02077 \text{ ; } \mu_{H_\alpha} = 1,33667 \text{ ;}$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,32991 \text{ ; } \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,20352.$$

Esaminai due soluzioni

I. — $^0/_0$ 13,865 ; $t = 10^0,3$; $d_4^{10,3} = 1,16217$; $\mu_{H_\alpha} = 1,35246$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,30329 \text{ ; } \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0,13781;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 36,106.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,18632; \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0,08013;$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 20,99.$$

11. $^0/_0$ — 21,22 ; $t = 14^0$; $d_4^{14} = 1,25642$; $\mu_{H_\alpha} = 1,36256$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{(soluzione)} = 0,28863 \; ; \; \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{(sostanza)} = 0,13539 \; ;$$

$$P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 35,87.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{(soluzione)} = 0,17681 \; ; \; \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{(sostanza)} = 0,07766;$$

$$P \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 20,34.$$

Da cui adottando per il gruppo NO_3 i valori 15 (formula n) e 9 (formula n^2), quali risultano dalle esperienze di Loewenherz [1], si ha:

	n		n^2	
Rifrazione atomica di Hg	21,1 20,34	media 20,72	11,99 11,34	media 11,66

È importante a notarsi come dal nitrato mercuroso da me studiato e dal nitrato mercurico studiato dal Gladstone si ricavano quasi esattamente gli stessi valori per la rifrazione atomica del metallo, prova evidente che in alcuni casi almeno la rifrazione atomica non è affatto modificata per il cambiamento avvenuto nella forma di combinazione dell'elemento.

Può dirsi insieme col Gladstone che i valori per la rifrazione atomica del mercurio non sono molto concordanti tra di loro: dal mercurio metile e dal mercurio etile si ricavano presso a poco gli stessi numeri; numeri assai più elevati del mercurio fenile, come era da aspettarsi. Eccezionalmente bassi sono i valori trovati dal Gladstone per il cloruro mercurico in soluzione alcoolica e per il cianuro mercurico: sembrerebbe quasi che potesse qui invocarsi la dissociazione elettrolitica, giacchè tanto il cloruro mercurico in alcool quanto il cianuro in acqua debbono essere pochissimo dissociati; ma d'altra parte abbiamo il fatto che nei composti organo-mercu-

[1] R. Loewenherz, " Ueber die Molekularrefraktion Stickstoff enthaltenden Substanzen,. Zeitschrift für physikalische Chemie. T. VI, pag. 552. Anno 1890.

riei e nel calomelano cristallizzato, pei quali non è parlarsi di dissociazione, il mercurio ha pure una rifrazione assai elevata. Su tale argomento, che è attualmente oggetto di un accurato studio, in questo Istituto credo inutile di insistere.

Antimonio.

Il Gladstone (1) esaminò il tricloruro e il pentacloruro di antimonio e dedusse i seguenti valori per la rifrazione atomica dello elemento (riga A, formula *n*) : come valore definitivo dette poi il numero 24,5 e più tardi 24,2 (2) :

Dal tricloruro. . . .	31,8
Dal pentacloruro. . .	24,5

Il pentacloruro fu esaminato anche dal Haagen (3) il quale trovò:

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 74{,}61. \text{ — Rifrazione atomica di Sb} = 25{,}61.$$

Io ho esaminato i seguenti composti :

Tricloruro d'antimonio, $SbCl_3 = 226{,}5$.

Il Gladstone dedusse la rifrazione atomica dell'antimonio anche da questa combinazione; ma non mi è stato possibile di trovare in qual modo la esaminò.

Io l'ho studiata in soluzione benzolica : le costanti del benzolo adoperato da me erano

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{,}56591 \; ; \qquad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0{,}33259.$$

Esaminai due soluzioni.

(1) Loco citato.
(2) Sill. Am. Journ. [3] XXIX, pag. 55. Anno 1885.
(3) Pogg. Ann. CXXXI, pag. 117. Anno 1867.

I. $^0/_0$. — 13,5651 ; $t = 16^0,4$; $d_4^{16,4} = 0,97613$; $\mu_{H_\alpha} = 1,50851$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,52094 \;;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0,23442 \;; \quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 53,09 \;.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,30474 \;;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0,14235 \;; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 32,24.$$

II. $^0/_0$. — 22,0531 ; $t = 20^0$; $d_4^{20} = 1,04083$; $\mu_{H_\alpha} = 1,51454$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,49435 \;;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0,24140 \;; \quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 54,67.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,28950;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0,13721 \;; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 31,07$$

Di qui si ricaverebbe per la rifrazione atomica dell'elemento :

	Formula n	Formula n^2
I.	23,69	14,18
II.	25,27	13,01

Questi numeri non sono troppo concordanti; sembrerebbe quasi che il potere rifrangente aumentasse coll'aumentare della concentrazione: bisogna però tener conto delle difficoltà esperimentali e dell'elevato peso molecolare. Mi sembra però che non vi sia dubbio che il numero trovato da Gladstone è troppo elevato e che presso a poco l'antimonio ha la stessa rifrazione atomica nel tri e nel

pentacloruro: ciò era stato già visto dal dottor F. Zecchini per il tri e per il pentacloruro di fosforo (1).

Trifenilstilbina, $Sb(C_6H_5)_3 = 351$.

Proveniva dalla fabbrica Schuchardt di Goerlitz; fu esaminata in soluzione benzolica al 19,738 $^0/_0$ alla temperatura di 14^0: il benzolo era quello di cui ho già dato le costanti:

$$d_4^{14} = 0,96087 \; ; \quad \mu_{H_\alpha} = 1,52430;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,54565 \; ;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0,46220 \; ; \quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 162,61.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,31858 \; ;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0,26770 \; ; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 93,96.$$

Da cui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di Sb	31,51	17,70

La rifrazione è assai più elevata che nel tri e nel pentacloruro come era da prevedersi: si ha qui lo stesso comportamento già osservato dal dottor Zecchini per le combinazioni analoghe del fosforo.

Cloruro di trifenilstibina, $Sb(C_6H_5)_3Cl_2$.

Fu preparato da me secondo il processo di Michaelis (2) sciogliendo la trifenilstibina nell'etere di petrolio e facendo poi passare una corrente di cloro alla superficie del liquido sino a che non si for-

(1) F. Zecchini, " Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinabinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti ". Rend. R. Acc. Lincei, Classe di scienze fisiche ecc. Vol. I, 2° sem., pag. 433.

(2) Loco citato.

mava più precipitato. Raccolsi su filtro, lavai con etere di petrolio e feci cristallizzare dall'alcool. Esaminai tre soluzioni benzoliche: il benzolo aveva le stesse costanti che precedentemente.

I. — % 18,4535 ; $t = 20^0{,}2$; $d_4^{20,2} = 0{,}95579$; $\mu_{H_\alpha} = 1{,}51790$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0{,}54191 : \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0{,}4359 ;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 183{,}94.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0{,}31702; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} - 2)d} \text{ (sostanza)} = 0{,}2476;$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 104{,}48.$$

II. — % 20,5830 ; $t = 20^0$; $d_4^{20} = 0{,}96715$; $\mu_{H_\alpha} = 1{,}52072$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0{,}53840 ; \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0{,}4322 ;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 182{,}38.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0{,}31469; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0{,}2456;$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 103{,}64.$$

III. — % 22,4884 ; $t = 20^0{,}1$; $d_4^{20,1} = 0{,}97935$; $\mu_{H_\alpha} = 1{,}52351$.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0{,}53454 ; \quad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0{,}4264;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 179{,}95.$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0{,}31217; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0{,}2418;$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 102{,}04.$$

Di qui si ricaverebbe :

		n	n^2
	I.	33,24	16,18
Rifrazione atomica di Sb	II.	31,61	15,34
	III.	29,25	13,74

Sembra, por tenendo conto degli inevitabili errori esperimentali e del grande peso molecolare, che il potere rifrangente di questa combinazione vada regolarmente diminuendo coll' aumentare della concentrazione. Per piccole concentrazioni il valore di Sb si avvicina a quello dedotto dalla trifenilstibina; per concentrazioni elevate a quello dedotto dai cloruri.

In generale pei composti dell' antimonio può dirsi che non si trovano corrispondenze fra la forma di combinazione e la rifrazione atomica; piuttosto le variazioni in essa sembrano dipendere dalla natura degli atomi o gruppi costituenti la molecola : variazioni forti non si riscontrano però nei composti siu qui esaminati.

Piombo.

Il Gladstone ([1]) assegnò a questo elemento la rifrazione atomica di 24,8 (riga A, formula n) da lui dedotta sembra dallo studio del nitrato e dell' acetato di piombo in soluzione acquosa : per la rifrazione molecolare del primo trovò 53,56, per quello del secondo 64,52; egli riporta poi una antica determinazione del Brewster sul nitrato di piombo solido dalla quale, per la parte più luminosa dello spettro, risulta il numero 57,0.

Posteriormente il Gladstone assegnò al piombo la rifrazione atomica 24,3.

Io ho esaminato l' acetato di piombo in soluzione e il piombo tetraetile.

Acetato di piombo, $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

Esaminai una soluzione acquosa che conteneva il 38,4719 % alla temperatura di 25°,2.

([1]) Loco citato.

$$d_4^{25,2} = 1,37669 \; ; \; \mu_{H_\alpha} = 1,38557;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,28007 \; ; \; \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0,19461;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 63,24;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,17044; \; \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0,11353;$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 36,89.$$

	n	n^2
Da cui rifrazione atomica di Pb	23,04	12,89

Piombo tetraetile, $Pb(C_2H_5)_4$ = 323.

Fu preparato secondo il processo Buckton, facendo reagire il cloruro di piombo sopra lo zinco etile. Bolle a 91°-92° alla pressione di mm. 19. Due determinazioni crioscopiche del peso molecolare eseguite in soluzione nel bromuro di etilene dettero i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $Pb(C_2H_5)_4$	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
3,4189	1,23	0,3597	117,18	328	323
1,5568	0,60	0,3856	124,48	306	

$$t = 22^0,4; \; d_4^{22,4} = 1,64926; \; \mu_{H_\alpha} = 1,50934;$$

$$\mu_D = 1,51417; \; \mu_{H_\beta} = 1,32689; \; \mu_{H_\gamma} = 1,33430.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,30885 \; ; \; P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 99,75;$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,18115; \; P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 58,51.$$

Di qui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di Pb	33,75	17,87

È notevole la forte differenza che vi è nella rifrazione atomica del metallo quando la si deduce dai sali con quella dedotta dal piombo tetraetile.

Stagno.

Il Gladstone (1) assegna allo stagno la rifrazione atomica 19,2, ma aggiunge un punto interrogativo: questo numero è dedotto dalle esperienze fatte dal Haagen: più tardi il Gladstone (2) esaminò lo stagno etile $Sn(C_2H_5)_4$ pel quale ottenne la rifrazione molecolare di 84,12 (riga A, formula *n*) da cui si ricaverebbe la rifrazione atomica di 18,1, abbastanza concordante con quella dedotta dal tetracloruro: esaminò poi anche il protocloruro in soluzione acquosa al 35 % contenente un po' d' acido cloridrico e trovò la rifrazione molecolare di 48,70 da cui si ricava la rifrazione atomica di 28,9 numero che differisce moltissimo dagli altri (3).

Nei trattati, in base alle esperienze di Gladstone, alla rifrazione atomica dello stagno si assegnano i valori 27,0 e 18,6.

Io ho esaminato i seguenti composti.

Cloruro stannoso. $SnCl_2 = 188$.

Volli esaminare il cloruro stannoso per rendermi conto delle forti differenze trovate dal Gladstone. Preparai una soluzione acquosa al 63,3392 %: le osservazioni furono fatte alla temperatura di 26°,2; il titolo fu determinato coll'analisi:

$$d_4^{26,2} = 1,84358 \; ; \; \mu_{H_\alpha} = 1,53367;$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,28846; \qquad \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0,26238;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 49,58 .$$

(1) Loco citato.

(2) J. H. Gladstone, " Molecular refraction and dispersion of various substances ". Journ. Chem. Soc., pag. 290. Anno 1891.

(3) J. H. Gladstone, " The molecular refraction and dispersion of various substances in solution ". Journ. Chem. Soc., pag. 591, anno 1891.

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}\text{ (soluzione)}=0,16852;\quad \frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}\text{ (sostanza)}=1,4682;$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=27,74\ .$$

	n	n^2
Di qui rifrazione atomica di Sn	29,98	15,70

Il numero da me trovato è anche superiore a quello di Gladstone. Non vi è quindi dubbio che lo stagno nel bi- e nel tetracloruro ha rifrazioni atomiche differentissime.

Stagno tetrametile, $Sn(CH_3)_4 = 178$.

Lo preparai facendo agire il joduro di metile sulla lega di stagno al 14 % di sodio. Bolliva a 76-77° (corr.) alla pressione di mm. 766,5 ridotta a 0°.

Due determinazioni crioscopiche del peso molecolare dettero i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $Sn(CH_3)_4$	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
3,9519	1,15	0,2907	51,74	171,99	179
1,5947	0,43	0,2696	47,98	168,99	

$$d_4^{25,5}=1,29136\ ;\ \mu_{H_\alpha}=1,51749\ ;\ \mu_D=1,52009\ ;$$

$$\mu_{H_\beta}=1,52638\ ;\ \mu_{H_\gamma}=1,53141.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=0,40073\quad \frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=0,23446;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=71,32;\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=41,73\ .$$

	n	n^2
Di qui rifrazione atomica di Sn	35,72	19,38

Stagno tetraetile, Sn $(C_2H_5)_4$ = 234.

Lo preparai trattando la lega di stagno al 14 % di sodio con jodnro di etile : riscaldai prima a bagno maria poi a bagno ad olio à 150° fino a reazione finita.

È un liquido che bolle a 179° alla pressione di mm. 760,8. — Una determinazione di densità di vapore col metodo di V. Meyer dette i risultati seguenti :

$$p = 0{,}0777; \quad V = 8 \text{ cc.}; \quad t\ 24^0 \quad H = 758{,}5$$

Da qui :

	trovato	calcolato per $Sn(C_2H_5)_4$
Densità di vapore rispetto all'aria	8,43	8,0

Due determinazioni crioscopiche del peso molecolare in soluzione benzolica dettero i risultati seguenti :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $Sn(C_2H_5)_4$	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
3,5414	0,73	0,2061	48,22	237	234
2,3781	0,50	0,2102	49,18	233	

$$d_4^{19,1} = 1{,}18484\ ;\ \mu_{H_\alpha} = 1{,}46665\ ;\ \mu_D = 1{,}46835;$$
$$\mu_{H_\beta} = 1{,}47895\ ;\ \mu_{H_\gamma} = 1{,}48564.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{,}39385; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0{,}23403;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 92{,}36; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 54{,}76.$$

Il numero da me ottenuto differisce del tutto da quello già avuto dal Gladstone (84,12); non so quali possono essere le ragioni di una sì forte divergenza.

	n	n^2
Di qui rifrazione atomica di Sn	26,36	14,12

I valori che si ricavano dalle combinazioni organo-metalliche, specialmente da quella metilica, sono al solito i più elevati: importantissimo mi sembra il fatto ormai bene accertato che nel bicloruro lo stagno ha una rifrazione atomica assai maggiore che nel tetracloruro, mentre per gli altri metalloidi ciò non accade: anzi si nota piuttosto una maggiore rifrazione nel composto più clorurato, come nei due cloruri di fosforo. Questo comportamento riavvicinerebbe lo stagno al carbonio, il quale, come è noto, ha una rifrazione atomica assai maggiore nel percloroetilene C_2Cl_4 che nel tetracloruro di carbonio CCl_4.

Padova. Istituto di Chimica della R. Università. Dicembre 1893.

Potere rifrangente delle combinazioni organo-metalliche;

nota di A. GHIRA.

(*Giunta il 21 febbraro 1894*).

Le combinazioni organo-metalliche non sono state sin qui oggetto di studio del punto di vista del loro potere rifrangente, malgrado il grande interesse che esse presentano. Le determinazioni che possediamo sono assai poche e incomplete. Il Bleekrode [1] determinò l'indice di rifrazione di alcune di esse, ma senza occuparsi del loro peso specifico, cosicchè non riesce facile di calcolare la rifrazione molecolare.

Ecco i numeri da lui trovati per l'indice di rifrazione rispetto alla riga D:

Zinco metile	$\mu_D = 1,474$ ($t = 14^0$)
Zinco etile	„ $= 1,485$ ($t = 12^0,5$)
Alluminio metile	„ $= 1,432$ ($t = 12^0$)
Alluminio etile	„ $= 1,480$ ($t = 6^0,5$)

(1) L. Bleekrode, " On the Experimental Determination of the Index of Refraction of Liquefied Gases-Proceedings of the R. Soc. of London ". Vol. XXXVII, pag. 389. Anno 1884.

Tenendo conto delle determinazioni di peso specifico fatte sopra i primi due composti da Frankland e Duppa e ammettendo che il loro coefficiente medio di dilatazione sia 0,002 si avrebbe con una certa probabilità :

per lo zinco metile $d_4^{14} = 1,3723$
per lo zinco etile $d_4^{12,5} = 1,1958$

Da cui :

per lo zinco metile $\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,3454$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 32,81$. Rifrazione atomica di Zn = 15,01

per lo zinco etile $\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,4056$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 49,88$. Rifrazione atomica di Zn = 16,87

Il Gladstone (1) per lo zinco etile dà i seguenti valori alla temperatura di 8^0.

$$d_4^8 = 1,245 \; ; \; \mu_A = 1,4936 \; ; \; \mu_F = 1,5141 \; ; \; \mu_H = 1,5336$$

Da cui :

$P\frac{\mu_A - 1}{d} = 48,88$ e per la rifrazione atomica dello zinco 15,9.

Il Gladstone fa notare come questa rifrazione atomica differisce molto da quella che lo zinco ha nei suoi sali in soluzione, che è di 9,8 e mette in rilievo il comportamento diverso, secondo le sue esperienze, dello stagno che ha la stessa rifrazione atomica nel tetracloruro e nello stagno tetraetile.

Dei composti organici dell' alluminio mi è stato impossibile di calcolare il potere rifrangente perchè, per quanto io sappia, il peso specifico non è stato determinato.

Io ho avuto occasione di studiare il potere rifrangente di alcuni composti organo-metallici (2) e mi propongo di continuare questi

(1) J. H. Gladstone, " Molecolar Refraction and Dispersion of various substances ". Journ. of the chemical Society 1891, pag. 290.

(2) A. Ghira, " Rifrazione atomica di alcuni elementi ". Vedi questa Gazzetta, pag. 309.

studi appena mi sarà possibile. Intanto rendo noto come dal piombo tetraetile $Pb(C_2H_5)_4$ da me esaminato si ricava per la rifrazione atomica del metallo un valore che supera di gran lunga quello dedotto dai sali: il Gladstone al piombo assegnò la rifrazione atomica di 24,3, invece dal piombo tetraetile si ha 33,75. Allo stagno il Gladstone attribuì la rifrazione di 18,6 che egli dedusse da numeri quasi concordanti dati dal tetracloruro di stagno e dallo stagno tetraetile : veramente per lo stagno tetraetile io ho avuto resultati molto diversi da quelli del Gladstone e per la rifrazione dell' elemento ho calcolato il numero 26,36 e un numero ancora più elevato 35,72 ho ottenuto dallo stagno tetrametile; solo nel cloruro stannoso, esaminato in soluzione nell' acqua, lo stagno, in modo del tutto anormale, presenta una rifrazione ancor più elevata che nello stagno tetraetile, la rifrazione 29,98.

Il Gladstone aveva già esaminato il mercurio metile e il mercurio etile ; io ho ripetuto le esperienze e le ho estese anche al mercurio fenile. Anche per le combinazioni organo-metalliche del mercurio ho trovato che la rifrazione atomica del metallo è assai maggiore che non nelle altre : il Gladstone assegna a questo elemento la rifrazione atomica 20,2, invece io ho ottenuto 23,29 dal mercurio metile, 23,97 dal mercurio etile, 26,80 dal mercurio fenile.

Sembrerebbe quindi che non vi fosse nessun dubbio che in generale gli elementi manifestano la loro più alta rifrazione nelle combinazioni organo-metalliche. Già il Perkin ([2]), dopo il Gladstone, mise in rilievo il fatto che dallo zinco etile si ricava per la rifrazione atomica dello zinco un valore assai maggiore che dai suoi sali in soluzione; questo fatto il Perkin volle attribuirlo all'essere stati esaminati i sali in soluzione e il composto organo-metallico allo stato libero. Questa spiegazione non mi pare sufficiente, prima perchè ordinariamente le differenze tra il potere rifrangente di una sostanza in soluzione e libera uon sono grandissime; secondo perchè si notano differenze rilevanti tra i composti organo-metallici e i cloruri anche quando l'esame si faccia sugli uni e sugli altri allo stato libero. Questo fatto che nei composti organo-metallici i metalli entrano con elevata rifrazione potrebbe sino ad un certo punto

([2]) Proceedings of the Chemical Society CXXI, Session 1892-93, pag. 68.

dare spiegazione del forte potere rifrangente che presentano i metalli carbonili [1].

Padova. Istituto chimico della R. Università. Decembre 1893.

Analisi chimica dell'acqua termale della sorgente del Monte Irone in Abano;

di R. NASINI e F. ANDERLINI.

(*Giunta il 3 aprile 1894*).

La sorgente della celebre acqua termale di Abano trovasi sopra il piccolo colle detto Monte Irone: vi è una polla centrale abbondantissima, dalla quale svolgonsi in grande quantità dei gas dotati di odore caratteristico, e che è l' alimento principale dei diversi stabilimenti balneari: intorno a questa vi sono altre polle assai più piccole, anche esse più o meno ricche di emanazioni gassose: la loro acqua si unisce in parte a quella della sorgente principale e viene poi distribuita, mescolata ad essa, ai diversi stabilimenti. La temperatura delle varie polle non è del tutto costante: una delle piu calde è la sorgente centrale e caldissima poi un' altra piccola polla ad essa vicina e che costantemente suole manifestare la più alta temperatura. In una giornata assai fredda di gennaio (7°-8° sotto zero) trovammo la temperatura massima di 87°: il Bizio, non sappiamo però in quale stagione, trovò sino a 89°.

Incaricati dell' analisi dei gas e dell' acqua della sorgente del Monte Irone noi pensammo prima di tutto di stabilire se la composizione dell' acqua delle diverse polle fosse o no identica: non ci occupammo troppo del gas che si sviluppa da esse, giacchè, come diremo a suo tempo, la composizione sua varia entro certi limiti: prelevammo nello stesso giorno acqua di dieci polle differenti, alcune delle quali forse non sono vere polle, ma derivazioni

(1) R. Nasini e F. Anderlini, " Sul potere rifrangente dei composti contenenti il carbonile ". Atti del R. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti. Tomo V, serie VII, pag. 307. Anno 1893-94 e Gazz. chim.

di altre: determinammo il residuo fisso e trovammo i seguenti numeri che esprimono in grammi il residuo per un chilogrammo d'acqua:

I. Bagni vecchi	5,345	VI.	5,339
II. Centrale	5,478	VII.	5,373
III. Caldissima	5,343	VIII.	5,407
IV.	5,478	IX.	5,363
V. Con incrostazioni saline	5,459	X.	5,447

Restava in tal modo assodato che la composizione dell'acqua delle diverse polle era da ritenersi come identica e stabilimmo allora di determinare la composizione dell'acqua della sorgente centrale. Quanto ai gas, avendo fatto sul posto dei saggi approssimativi, ci convincemmo che la loro composizione non è del tutto costante e decidemmo di analizzare quelli che si sviluppano dalla sorgente centrale.

L'acqua termale del Monte Irone dà più specie di incrostazioni: alcune si trovano sotto acqua, sono di color grigio, assai dure, spesso ricche di materia organica proveniente dalle numerose ed interessantissime vegetazioni che in tanta copia si riscontrano nelle acque delle sorgenti euganee: altre invece sono bianchissime e friabili e si osservano in alcune polle, specialmente in quelle più alla superficie e che vengono a formare come dei piccoli rigagnoletti scavati nel masso poroso; queste incrostazioni già a prima vista rammentano i sali alcalini che così facilmente si arrampicano nelle capsule e nel crogiuoli durante l'evaporazione delle loro soluzioni. Inoltre in alcuni grandi catini di terra cotta, che servono a svaporare, approfittando del calore naturale della sorgente centrale, l'acqua per preparare quella salso-bromojodica detta del Ragazzini, si riscontrano pure due specie di incrostazioni, quelle che si depositano al fondo e quelle che si arrampicano sino agli orli. Finalmente poi intorno ad alcune delle polle si trovano talora dei piccoli cristalli di zolfo; questi anzi non mancano mai in una specie di cisterna coperta con chiusino di pietra, in cui passa e si raduna l'acqua delle polle superiori. Tutte queste incrostazioni noi abbiamo prelevato per l'analisi qualitativa.

Analisi dei gas.

I gas che si svolgono dalla sorgente del Monte Irone hanno un odore speciale caratteristico ; è ben raro che si senta nettamente quello dell' idrogeno solforato : predomina un odore singolare che ricorda quello del petrolio ; ma vi è poi , diremo così , un retro odore aromatico non spiacevole : un'analogia forte si avrebbe eon l'odore dell'ictiolo. Il Ragazzini ([1]) affermò che nel vapore che si solleva da quest'acqua è contenuto olio di nafta che egli credette di avere isolato : ecco le sue parole :

" Fecesi entrare il gas termale dentro un tubo di cristallo si- " gillato a fuoco dall' uno de' suoi due capi, e tutto avvolto nel " ghiaccio mischiato col cloruro di sodio e coll'idroclorato di am- " moniaca. Dopo il giro di alcune ore da che il medesimo soppor- " tava l' azione potente del freddo artificiale di 14 sotto zero R., " depose sul fondo e sulle pareti del cannello una sostanza bianco " perlacea, liquida alla consueta temperatura dell'aria, e volatile, " la quale a dir breve, avea tutti i caratteri fisico-chimici del pur- " gatissimo olio di nafta. Rifatta più volte questa esperienza nulla " vi si potè aggiungere ".

Il Bizio ([2]) ripetè l'esperienza, ma con resultati negativi : ecco le sue parole :

" Raccolto adunque il gas mediante l'imbuto, che ebbi più sopra " accennare , vi faceva seguire un lungo tubo ripiegato sopra se " stesso a modo di serpentino, il quale continuava in altro tubo " ripieno di cloruro di calcio. Questo poi terminava in uno di quei " tubi piegati a forma della lettera U, che ordinariamente adope- " riamo nei laboratori per la condensazione dei gas, a mezzo dei " miscugli frigoriferi. Esso era fisso in un ampio recipiente di " cristallo , che si mantenne continuamente riempito con una mi- " scela di ghiaccio e cloruro di calcio cristallizzato, in modo che, " durante tutto il tempo in cui la prova ebbe a durare, il termo- " metro si tenne ai 20° C. sotto lo zero. L' esperimento fu conti-

([1]) F. Ragazzini, " Nuove ricerche fisico-chimiche ed analisi delle aeque termali euganee ". Padova co' tipi di Angelo Sicca, 1856.

([2]) Prof. G. Bizio, " Analisi chimica delle acque termali euganee ". Venezia, Tipografia Antonelli 1877.

" nuato per ben cinque ore, senza che nel tubo si avesse a trovare
" appresso materia alcuna. Per quanto adunque io fossi ricorso ad
" una temperatura più bassa di quella impiegata dal Ragazzini,
" non solo non mi fu concesso di vedere solida la nafta, ma non
" arrivai nemmono a conseguirla liquida ".

Noi abbiamo ripetuta l'esperienza col gas umido, col gas secco, col gas privato di idrogeno solforato e di acido carbonico, alla pressione atmosferica e sotto pressione un po' maggiore e non abbiamo potuto ottenere condensamento alcuno. Abbiamo insistito su queste esperienze, giacchè, data la presenza certa di quantità notevoli di metano e quella probabile di idrocarburi superiori della serie satura, non ci sembrava strano che il Ragazzini avesse potuto ottenere il condensamento di alcuni degli idrocarburi più bassi, per esempio del butano normale che bolle a $+ 1^0$ o del pentano normale che bolle a $+ 36^0$, e che si trovano in alcuni petroli greggi. Ma, ripetiamo, non ci è stato mai possibile di ottenere condensamento alcuno.

Abbiamo anche cercato di stabilire se vi erano prodotti che distillavano insieme col vapor d'acqua: abbiamo operato in modo da far condensare il vapore che si sviluppa alla sorgente centrale e quello dotato di fortissimo odore, che si svolge nella stanza del bagno a vapore dello Stabilimento Todeschini: abbiamo ottenuto, dopo giorni intieri, dell'acqua che ha pronunziato l'odore del gas e che è ricoperta di un tenuissimo velo oleoso, ma così tenue che alcuni mesi non sarebbero sufficienti a raccogliere l'olio in quantità apprezzabile.

Le esperienze qualitative fatte sui gas ci dimostrarono che in essi sono contenuti:

Acido carbonico — quantità discreta.

Ossigeno — piccola quantità.

Idrogeno solforato, o sostanza che dà idrogeno solforato—*piccola quantità.*

Idrocarburi, costituiti, per la quasi totalità da *metano* e poi da piccola quantità di altri probabilmente della serie satura — *quantità discreta.*

Azoto — grandissima quantità. È il principale costituente di questi gas.

Saggi più volte ripetuti coll'acido solforico fumante ci hanno dimostrato l'assenza di idrocarburi non saturi.

La questione dell'idrogeno solforato è assai complessa: all'odore pel solito non si riconosce: anche fatto gorgogliare il gas a traverso dell' acqua e poi agitando fortemente non si sente subito dopo l'odore; dopo qualche tempo talora invece si può apprezzare. Alcuni tubi chiusi alla lampada, che contenevano del gas umido, aperti dopo un mese mandavano assai forte l'odore del gas solfidrico. Quanto alle reazioni caratteristiche noi abbiamo sempre avuto quelle della precipitazione di solfuro d'argento con soluzione di nitrato d'argento ammoniacale e di solfuro di piombo colla soluzione di acetato di piombo non acida: iuvece non sempre abbiamo avuto o soltanto dopo molto tempo la precipitazione con soluzione di solfato di rame acidulata con acido solforico e con soluzioni acide di sali di cadmio e di acido arsenioso e anche piccola precipitazione con le soluzioni acide di sali di piombo: talora invece noi le abbiamo avute tutte nettissime; sino da principio abbiamo osservato abbondanti e caratteristici precipitati.

È nostra opinione che il gas solfureo che si svolge dalle acque di Monte Irone che dà sempre la reazione col nitrato di argento ammoniacale e che del rimanente vi è contenuto in piccola quantità, sia in origine dell'ossisolfuro di carbonio, che già il Prof. von Than [1] scoprì in alcune acque di Ungheria: in alcune condizioni speciali, che soltanto con lunga serie di ricerche si potrebbero forse precisare, esso si decomporrebbe in acido carbonico e idrogeno solforato. Questo spiegherebbe il diverso modo di comportarsi del gas in giorni diversi. La precipitazione costante colle soluzioni di nitrato di argento ammoniacale e la non precipitazione o la piccolissima precipitazione con quelle acide di rame, cadmio e arsenico dimostrerebbero che c'è costantemente un gas che colle soluzioni alcaline dà idrogeno solforato, mentre non sempre o in quantità trascurabile si trova l'idrogeno solforato libero: e anche resterebbe spiegato perchè alcuni abbiano affermato, altri negato la presenza dell'idrogeno solforato in alcune delle sorgenti euganee. Ma d'altra parte la caratterizzazione dell'ossisolfuro riesce difficilissima in preseuza di acido carbonico e di idrogeno solforato e anche l'assorbimento con alcool ammoniacale allo scopo di isolare il monotiocarbammato ammoniaco ci ha dato risultati dubbi. Ci limi-

[1] Annalen Liebig's, V. Suppl., pag. 236. Anno 1867.

tiamo quindi a dire che ci sembra probabile che la parte solfurea del gas di Monte Irone consti di ossisolfuro di carbonio insieme con idrogeno solforato che deriva dalla sua decomposizione. Non crediamo probabile la presenza di composti organici solforati, almeno in quantità apprezzabile: uno dei più semplici che possa immaginarsi, il mercaptano metilico, è già un liquido che bolle alla temperatura di circa + 6°. Il Ragazzini suppose che l'idrogeno solforato stesse disciolto nell'olio di nafta: certo è che il suo odore viene mascherato da quello caratteristico degli idrocarburi o degli altri componenti organici.

Nell'alcool una certa quantità del gas viene assorbito e quello che esce non ha più l'odore caratteristico: ma anche dopo molte ore e adoperando piccole quantità di alcool non si potè da esso estrarre nulla: soltanto coll' acqua dava un leggerissimo inalbamento.

L' analisi quantitativa dei gas fu eseguita coi metodi ben noti del Bunsen (1): molti saggi furono però fatti alla sorgente e adoperammo per questi le burette e le pipette del Hempel (2), che trovammo eccellenti e che raccomandiamo specialmente pei lavori alla sorgente: cogli apparecchi del Hempel l'ordine che tenemmo nei saggi fu il seguente:

Assorbimento di idrogeno solforato con soluzione di jodio, già satura degli altri costituenti del gas.

Assorbimento di anidride carbonica con potassa.

Assorbimento di ossigeno con pirogallato potassico.

Detonazione con ossigeno per gli idrocarburi.

Assorbimento successivo, nel solito modo, dell' acido carbonico formatosi e dell'ossigeno rimasto.

Cogli apparecchi del Bunsen l'ordine fu il seguente:

Disseccamento del gas con pallottole di coke imbevute di acido fosforico.

Assorbimento di idrogeno solforato con pallottole di biossido di manganese inbevute di acido fosforico.

(1) R. Bunsen. " Gasometrische Methoden ", 2, Auflage Braunschweig 1877.

(2) W. Hempel, " Gasanalytische Methoden ". 2. Auflage Braunschweig 1890. (— Ci siamo anche molto giovati degli apparecchi e dei metodi del Winkler C. Winkler - Lehrbuch der technischen Gasanalyse. 2, Auflage — Freiberg 1892).

Assorbimento di anidride carbonica con pallottole di potassa.

Assorbimento di ossigeno con pirogallato potassico.

Detonazione con ossigeno — misura della contrazione di volume e dell'acido carbonico formatosi, eliminazione dell'ossigeno ecc. ecc.

Il peso specifico del gas secco fu determinato col metodo del Bunsen fondato sulla velocità di efflusso: fu anche determinato il peso specifico del gas secco e privato di tutto ciò che può assorbire la potassa caustica e il pirogallato: molti altri saggi furono pure eseguiti su questo gas che non contiene più che idrocarburi e azoto.

I resultati delle nostre esperienze ci hanno condotto ai seguenti valori medi (gas raccolto il 31 Gennaio 1894):

Peso specifico del gas secco	1,07015
Peso specifico del gas secco e privo di idrogeno solforato, di acido carbonico e di ossigeno	0,98275

In 100 volumi a 0° a 760 mm.

Idrogeno solforato	1,13
Anidride carbonica	10,73
Ossigeno	0,40
Metano e piccole quantità di altri composti organici, probabilmente idrocarburi . .	12,00
Azoto	75,74
	100,00

Un' altra determinazione sopra del gas raccolto il 1° marzo ci dette invece:

Idrogeno solforato	2,00
Anidride carbonica	12,20
Ossigeno	2,80
Metano e piccole quantità di altri composti organici, probabilmente idrocarburi . .	8,30
Azoto	74,70
	100,00

Il Bizio aveva trovato :

Idrogeno solforato	0,20
Anidride carbonica . . . . . , .	15,44
Idruro di metile (metano).	11,89
Azoto	72,22
	100,00

Come si vede la composizione dei gas è lungi dall' essere costante. Va da sè che noi chiamiamo idrogeno solforato ciò che nelle analisi dei gas viene assorbito come tale.

Quanto al metano ci siamo convinti che, tutte le volte che si è avuto cura di privare il gas dello ossigeno e di tutto ciò che può assorbire la potassa caustica, i dati che si ricavano dopo la detonazione dalla diminuzione di volume, dalla quantità di ossigeno consumato e dall'assorbimento successivo dell'acido carbonico sono talmente concordenti fra loro che, analiticamente parlando, .bisogna ritenere trattarsi di metano puro; le altre sostanze organiche che pure hanno sì forte odore, non sono che traccio, almeno in relazione coi metodi analitici di cui disponiamo.

Analisi qualitativa dell'acqua, del residuo dell'evaporazione e delle diverse incrostazioni.

Acqua e residuo. — L'acqua è leggermente alcalina alle carte di tornasole : il residuo trattato con acqua dà reazione nettamente alcalina.

Sottoposta ad analisi l'acqua coi soliti ben noti metodi trovammo i seguenti risultati : s' intende che non parliamo dalle ricerche le quali ci hanno dato risultati negativi :

Sodio — in quantità abbondante.

Potassio — in discreta quantità.

Calcio — in quantità abbondante.

Magnesio — in discreta quantità.

Litio — si ha reazione abbastanza vivace allo spettroscopio senza dover concentrare l'acqua.

Ammoniaca — si ha reazione netta col reattivo di Nessler sull'acqua tale e quale.

Ferro — in piccola quantità	*La reazione si ha soltanto coll'acqua molto concentrata, specialmente per l'alluminio.*
Alluminio — piccolissima quantità	

Cloro — in quantità abbondante.

Bromo — in quantità relativamente grande — si ha la reazione coll'acqua tale e quale.

Jodio — in quantità assai più piccola — si ha però nettissima la reazione nell'acqua tale e quale.

Anidride carbonica — in quantità relativamente piccola.

Acido solforico — in grande quantità.

Acido nitroso — in traccie (col reattivo di Griess).

Silice — in quantità relativamente grande.

Acido borico — in quantità non dosabile, la reazione si ha soltanto coll'acqua molto concentrata.

Nel residuo dello svaporamento di cinquanta litri trovammo poi traccie di stronzio, di manganese e traccie piccolissime di arsenico e di acido fosforico. Anche la materia organica si trova in piccolissima quantità.

La nostra analisi quantitativa conferma pienamente quella del Bizio : soltanto c' è questa differenza che il jodio e il bromo noi li abbiamo trovati nell' acqua tale e quale senza bisogno di condurla *ad un considerevole grado di concentrazione,* come fece il Bizio: e così pure il litio, della cui ricerca qualitativa il Bizio non parla.

Incrostazioni del fondo. — Sono costituite quasi esclusivamente da carbonato di calcio con un po' di silice : ferro e allumina vi si trovano in quantità più forti assai che nell' acqua e così pure l'acido fosforico : vi riscontrammo pure traccie di stronzio.

Incrostazioni saline. — Esse sono bianchissime e solubili nell'acqua: sono costituite quasi esclusivamente di cloruri, bromuri, joduri principalmente di sodio e di potassio : predomina il bromo sul jodio : vi è notevole quantità di litio.

Incrostazioni dei bacini artificiali di svaporamento. — Non differiscono essenzialmente dalle precedenti.

Esaminammo anche sommariamente l' acqua del Ragazzini che non è altro che l'acqua della sorgente svaporata sino ad avere la densità di 1,060 : quest' acqua fu a suo tempo analizzata dal Ragazzini ed è molto ricca in bromo e in jodio e serve efficacissi-

mamente, per uso interno, ad aiutare la cura che si fa coi bagni e coi fanghi: meriterebbe per il suo valore terapeutico che ne fosse fatta una nuova analisi. Il litio, che sfuggì al Ragazzini, e la cui presenza è sommamente importante per la sua associazione col bromo e col jodio in acque destinate alla cura di malattie per le quali i sali di litina sono pure indicatissimi, vi si trova in quantità abbondante: col metodo spettroscopio di Föbr calcoleremmo che ci dovesse essere circa gr. 0,1 di cloruro di litio per litro.

Analisi quantitativa dell'acqua.

L'acqua è limpida, incolora e si conserva tale nelle bottiglie: pel solito non ha odore speciale, qualche rara volta ha l'odore del gas che perde però subito. È leggermente salata ed amarognola, ma non sgradevole al gusto. Bollita per molto tempo, avendo cura di aggiunger sempre nuova acqua distillita perchè il volume resti costante, non depone che pochissimo carbonato terroso: se non si aggiunge acqua si ha assai presto deposito anche di solfato di calcio.

Dell'analisi dei gas contenuti nell'acqua non ci occupammo e ci limitammo a determinare l'acido carbonico: gas disciolti vi si trovano in piccola quantità, come è facile a prevedersi per l'altissima temperatura che l'acqua possiede: la loro proporzione è variabile e oltre l'acido carbonico vi è contenuto principalmente l'azoto. La presenza dell'idrogeno solforato nell'acqua non è che accidentale.

Peso specifico.

Fu determinato col metodo picnometrico adoperando forti quantità di acqua: esso fu calcolato rispetto all'acqua a 4° e le pesate furono ridotte al vuoto.

Non staremo qui a descrivere minutamente i metodi tenuti nei vari dosamenti, giacchè sono ormai noti. Ci siamo attenuti alle opere del Fresenius, del Bunsen [1] e del Classen [2]. La quantità

[1] R. Bunsen, Analyse der Aschen und Mineralwasser „. Heidelberg 1887.
[2] A. Classen, Handbuch der analytischen Chemie „. Stuttgart 1891.

d'acqua impiegata nelle varie ricerche fu proporzionata alla quantità delle sostanze che si dovevano dosare.

Residuo fisso.

Fu determinato colle solite cautele svaporando quantità pesate di acqua e seccando poi a 180^0 : il residuo è bianco e non imbrunisce che pochissimo arroventato. Dobbiamo fare osservare, e non siamo i primi a farlo, come questa determinazione, sebbene in apparenza semplicissima, non dà spesso resultati molto esatti: è difficile ottenere costanza di peso altro che dopo un tempo lunghissimo : una parte dei sali ammonici se ne va e sembra che la silice, che si trova qui in quantità forte, scacci l' acido carbonico ed in simile modo agisce, decomponendosi, il cloruro di magnesio. La determinazione l'abbiamo fatta pure aggiungendo una quantità pesata di carbonato sodico, ma anche in questo caso c'è una perdita : ce ne siamo assicurati osservando che la quantità di acido carbonico determinata nel residuo è minore di quella che corrisponde al carbonato aggiunto. Diamo la media di più determinazioni abbastanza concordanti fra loro.

Cloro, bromo e jodio totali.

Furono dosati per pesata allo stato di sali di argento.

Acido solforico.

Fu dosato per pesata allo stato di solfato baritico.

Acido carbonico.

Fu dosato l' acido carbonico totale, raccogliendo alla sorgente l' acqua in bottiglie pesate in cui c' èra una quantità pesata di cloruro e idrato di calcio : nel precipitato fu poi dosato l' acido carbonico. Inoltre fu determinato separatamente, col processo del Borchers consigliato dal Classen, l' acido carbonico libero e semicombinato e quindi quello combinato. Trovammo che l'acido carbonico totale è poco più della metà di quello combinato ; il che dimostra che c' è pochissimo acido carbonico libero, come già ci

avevano indicato i saggi qualitativi e come era facile a prevedersi per la elevata temperatura dell'acqua. Facemmo anche determinazioni estraendo i gas nel vuoto colla pompa a mercurio.

Bromo e jodio.

Il jodio fu determinato, dopo averlo accumulato collo svaporamento di forti quantità d'acqua e successive estrazioni col alcool a 96°, mettendolo in libertà con acido nitroso ed estraendolo con solfuro di carbonio, nel quale si dosava poi con soluzione centinormale di iposolfito. Il bromo fu dosato, dopo averlo al solito accumulato ed avere eliminato la maggior quantità possibile di cloruro di sodio, precipitandolo allo stato di salo di argento insieme col cloruro: la mescolanza pesata dei due sali fu poi scaldata in corrente di cloro per trasformare il bromuro in cloruro e il residuo fu pesato di nuovo.

Sodio e potassio.

Furono pesati allo stato di cloruri: il potassio fu dosato allo stato di cloroplatino; il sodio per differenza.

Litio.

Si cercò di dosarlo spettroscopicamento col metodo del Föhr [1] adoperando un eccellente apparecchio spettrale universale del Krüss: si dosò poi allo stato di solfato seguendo il processo consigliato dal Classen: prima si accumulò svaporando forti quantità di acqua e dopo eliminazione dei sali di calcio e di magnesio e trasformazione in cloruri si sottopose il residuo a lavaggi ripetuti con alcool e etere e finalmente si pesò allo stato di solfato.

A proposito di questa determinazione dobbiamo confessare che ci sono molte difficoltà quando sono presenti con piccole quantità di litio grandi quantità di calcio e di magnesio: crediamo che si vada incontro a perdite inevitabili. Uno dei più distinti nostri analisti, il Prof. Paolo Tassinari, mise in rilievo queste difficoltà nella sua relazione sull'analisi dell'acqua di Uliveto da lui eseguita

(1) Chemiker Zeitung, IX, pag. 1013. Anno 1887.

insieme col Prof. C. Marchetti (1). Ecco le sue parole: " I metodi " suggeriti dai diversi autori per la valutazione diretta di questa " base, segnatamente i più recenti di Bunsen e di Fresenius, pos- " sono valere a determinarla esattamente quando la quantità di " essa, relativamente alle altre sostanze, sia maggiore, ma non " danno risultati molto soddisfacenti quando nel medesimo liquido " unitamente alla litina si trovano altri sali e particolarmente " solfati e carbonati di calce e magnesia. Di questo fatto ci siamo " convinti per ripetute esperienze con liquidi artefatti a quantità " conosciuta di litina; ancora si sono fatte esperienze dirette sul- " l'acqua in questione e, pure in questo caso, la litina ci rimaneva " indietro nei precipitati che producevamo successivamente onde " togliere le altre sostanze, a segno tale che mentre questi stessi " precipitati davano manifestamente la colorazione della litina allo " spettroscopio, il liquido nel quale doveva essersi accumulata non " dava allo stesso esperimento la minima reazione di essa ". È per questi motivi che il Prof. Tassinari si decise a dosare spettroscopicamente con un ingegnoso metodo da lui immaginato la litina nelle acque di Uliveto. Col metodo del Föhr che abbiamo ragione di ritenere assai esatto avremmo trovato 0,03714 di cloruro di litio per 10000 parti in peso di acqua: probabilmente la quantità vera è compresa tra questa e quella ottenuta per pesata.

Ammoniaca.

Fu dosata col metodo colorimetrico di H. Trommsdorff impiegando il reattivo di Nessler: fu poi valutata concentrando l'acqua acidulata e distillando poi con soda: i prodotti della distillazione si raccolsero in una quantità nota di acido cloridrico titolato che si tornò a titolare a esperienza finita. I due metodi ci condussero a identici risultati.

Calcio e magnesio.

Il calcio fu precipitato allo stato di ossalato e pesato poi come ossido: il magnesio allo stato di pirofosfato.

(1) P. Tassinari e C. Marchetti, " Le acque gassose acidule alcaline con litina di Uliveto ". Pisa 1883.

Alluminio e ferro.

Furono precipitati allo stato di sesquiossidi: il ferro fu dosato volumetricamente per mezzo di una soluzione titolata di camaleonte dopo avere ridotto il sale ferrico in ferroso per mezzo dello zinco; l'alluminio si determinò per differenza.

Silice.

Fu determinata col solito metodo: svaporamento con acido clodrico a 100^0 ripetuto più volte, pesata del residuo, e successivo trattamento con acido fluoridrico gassoso e nuova pesata.

I resultati delle nostre esperienze sono riportati più in basso: sono espressi in metalli e in residui alogenici, eccettuata la silice, e rappresentano il peso in grammi per il residuo di dieci chilogrammi d'acqua.

Peso specifico a 20^0; d_4^{20} = 1,00263;

Residuo fisso a 180^0 = 53,4850;

Anidride carbonica totale = 1,6634;

Anidride carbonica libera e semicombinata = 1,0216;

Anidride carbonica combinata = 0,6318.

COSTITUENTE DEL RESIDUO.

(Grammi pel residuo di dieci chilogrammi di acqua).

Cl —Cloro	23,7532
Br —Bromo	0,0846
J —Jodio	0,0037
SO_4 —Residuo solforico	8,9161
CO_3 —Residuo carbonico	0,8616
Na —Sodio	13,7850
K —Potassio	0,8026
Li —Litio	0,0017
NH_4—Ammonio	0,0392
Ca —Calcio	3,9365
Mg —Magnesio	0,7774
Fe —Ferro	0,0037
Al —Alluminio	0,0004
SiO_2—Silice	0,6639
	53,6296

Traccie di materia organica, di acido borico, di stronzio, di manganese. — Traccie minime di arsenico e acido fosforico.

Dobbiamo fare osservare come il residuo fisso fu determinato più volte sopra acqua attinta in diversi giorni dal 10 gennajo sino al 17 marzo 1894.

È noto che si è sempre ritenuto molto arbitrio l'aggruppare insieme i diversi metalli con i diversi residui alogenici. Attualmente poi, considerando la cosa dal punto di vista della dissociazione elettrolitica, di cui siamo ardenti seguaci e che a nostro credere potrà a suo tempo dare spiegazione degli effetti terapeutici sin qui un po' misteriosi delle acque minerali, il tentare simili aggruppamenti sembra del tutto assurdo. Le acque minerali, anche le più mineralizzate, non sono pel solito che soluzioni diluite e quindi i diversi componenti debbono trovarsi allo stato di joni: in quest'acqua poi, dove in fondo non ci sono che acidi forti e basi forti, la jonizzazione deve essere completa: scientificamente non è possibile, riferendosi all'acqua, indicarne la composizione in modo diverso da quello che sopra abbiamo tenuto, facendo al più delle riserve per l'anidride carbonica.

Nondimeno per seguire l'uso diamo un aggruppamento probabile dei costituenti salini secondo le antiche idee: il criterio seguito è sostanzialmente quello proposto dal Bunsen; solo, essendo l'acqua leggermente alcalina e più alcalino ancora il residuo dello svaporamento, una certa quantità dell'acido carbonico l'abbiamo attribuita al sodio; e deponendo l'acqua con grandissima facilità il solfato di calcio, tutto l'acido solforic o lo abbiamo dato al calcio: naturalmente i carbonati figurano come bicarbonati.

Sostanze disciolte nell'acqua.

(Grammi in dieci chilogr.—peso specifico dell'acqua: d_4^{20}=1,00263 (1)

Temperatura della sorgente 87).

NaCl	—Cloruro sodico	34,0294
KCl	—Cloruro potassico. . . .	1,5332
NH_4Cl	—Cloruro ammonico . . .	0,1165

(1) Il Bizio aveva trovato alla temperatura di 20° il peso specifico di 1,00432: probabilmente questo peso specifico è riferito all'acqua a 20° invece che all'acqua a 4°: rispetto all'acqua a 20° noi troveremmo 1,00438, numero concordantissimo con quello del Bizio.

$LiCl$	Cloruro di litio	0,0128
$MgCl_2$	—Cloruro di magnesio	3,0674
$MgBr_2$	—Bromuro di magnesio	0,0973
MgJ_2	—Joduro di magnesio	0,0040
$NaHCO_3$	—Bicarbonato di sodio	1,4824
$CaH_2C_2O_6$	—Bicarbonato di calcio	0,8970
$FeH_2C_2O_6$	—Bicarbonato ferroso	0,0116
$CaSO_4$	—Solfato di calcio	12,6310
Al_2O_3	—Allumina	0,0015
SiO_2	—Silice	0.6639

Traccie di materia organica, di acido borico, di stronzio, di manganese — Traccie minime di arsenico e acido fosforico.

Dall'esame da noi fatto sembra dunque che l' acqua del Monte Irone sia da da classificarsi fra le saline clorurate ed aggiungeremmo anche bromo-jodurate-litiose visto che il bromo e il jodio vi si trovano in quantità tale da essere del tutto riconoscibili nell'acqua senza bisogno di concentrarla, ed il bromo poi in quantità assolutamente rilevante; anche il litio vi è in quantità assai grande, uguale o di poco inferiore a quella contenuta in acque che si considerano addirittura come litiose. Nell' acqua di Monte Irone vi è una felice associazione della elevata termalità con una forte mineralizzazione e specialmente poi con la presenza di bromuri, di joduri e di sali di litio.

L'analisi dell'acqua di Abano insieme con quelle delle altre sorgenti euganee era stata eseguita dal Prof. Bizio nel 1877 : i resultati nostri differiscono pochissimo da quelli del Bizio, il quale aveva trovato essere l'acqua del Monte Irone la più mineralizzata di tutte : resta così anche provato che la sua composizione in diciassette anni si è mantenuta presso a poco costante.

Padova. Istituto Chimico della R. Università. Marzo 1894.

Azione dei cloruri di zolfo sopra l' acetilacetone; memoria di A. ANGELI e MAGNANI.

(*Giunta il 28 febbraio 1894*).

Per azione del monocloruro di zolfo sopra l' etere sodioacetace-

tico Hübner ottenne un composto cristallino che più tardi venne altresì preparato da Schönbrodt [1] facendo reagire lo zolfo sopra il sale ramico dell' etere acetacetico e da Buchka e Sprague per azione diretta del cloruro di zolfo sull'etere acetacetico [2].

In base al modo di formazione ed al suo comportamento al nuovo composto spetta la costituzione

$$\begin{matrix} CH_3 . CO \\ C_2H_5 . CO_2 \end{matrix} \Big> CH . S . CH \Big< \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2 . C_2H_5 \end{matrix}$$

e venne chiamato etere tioacetacetico.

Già alcuni anni or sono uno di noi aveva studiata la reazione del cloruro di zolfo sopra il desossibenzoino

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_5 ,$$

sostanza, come è noto, che nel suo comportamenso molto rassomiglia all'etere acetoacetico; in questo caso però, a parità di condizioni, non è stato possibile di ottenere un composto paragonabile all'etere tioaeetoacetico. Il prodotto della reazione si presenta sotto forma di una massa resinosa, giallognola, dalla quale non si poterono ricavare prodotti definiti.

Per meglio studiare l'andamento di questa reazione interessante, abbiamo intrapreso lo studio dell'azione dei cloruri di zolfo sopra l'acetilacetone

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3 ,$$

composto, del pari, molto analogo all' etere acetoacetico e sopra questo argomento uno di noi ha già pubblicato un cenno in questa Gazzetta [3].

Nell'azione dei cloruri di zolfo sull' acetilacetone, invece di ottenere un composto solo, come avviene coll'etere acetoacetico, se ne ottengono tre, che abbiamo chiamati *tioacetilacetone*.

$$(CH_3CO)_2CH . S . CH(COCH_3)_2 ,$$

[1] Liebig's Annalen 253, 197.
[2] Berl. Berichte, XXII, 2541.
[3] Gazz. chim. XXIII, II, 415.

ditioacetilacetone,

$$(CH_3CO)_2CH \,.\, S_2 \,.\, CH(COCH_3)_2 \,,$$

e *tritioacetilacetone*,

$$(CH_3CO)_2CH \,.\, S_3 \,.\, CH(COCH_3)_2 \,.$$

Il primo si ottine facendo agire il bicloruro di zolfo sull'acetilacetone, operando a freddo e con cautela, perchè la reazione è violentissima: questo composto è analogo all'etere tioacetoacetico, cristallizza anche esso in aghi stupendi, incolori, lunghissimi, molto flessibili. Il ditioacetilacetone si ottiene invece per azione del monocloruro di zolfo e contemporaneamente a questo si forma il terzo composto, ma però con rendimenti assai poveri.

Diversi fatti confermano che le formule di questi tre solfuri, da noi attribuite loro, sono quelle già esposte.

Prima di tutto bisogna osservare che la catena dell'acetilacetone non deve essere variata, perchè, come questo trattato con idrossilammina [1] dà il dimetilisossazolo,

$$\begin{array}{ccccc} & O & \text{---} & N & \\ & | & & \| & \\ CH_3\text{---} & C & = CH \text{---} & C & \text{---} CH_3 \end{array}$$

e per azione della fenilidrazina fornisce il dimetilfenilpirrazolo,

$$\begin{array}{ccccc} & C_6H_5 & & & \\ & | & & & \\ & N & \text{---} & N & \\ & | & & \| & \\ CH_3\text{---} & C & = CH \text{---} & C & \text{---} CH_3 \end{array}$$

come lo provano i lavori di Combes [2]. Così sui solfuri da noi

[1] Berl. Ber. Zedel XXI, 2178.

[2] Bull. Soc. Chim. L. 145.

studiati per azione dell'idrossilammina abbiamo ottenuto gli isossazoli:

```
   CH3   CH3            CH3        CH3
   |     |              |          |
N=C      C=N         N=C           C=N
|  |     |  |        |  |          |  |
|  C--S--C  |        |  C--S--S--C    |
|  ||    || |        |  ||        |   |
O--C     C--O        O--C         C--O
   |     |              |         |
   CH3   CH3            CH3       CH3 .
```

```
      CH3               CH3
      |                 |
   N=C                  C=N
   |  |                 |  |
   |  C--S--S--S--C        |
   |  ||                |  |
   O--C                 C=O
      |                 |
      CH3               CH3
```

e per azione della fenilidrazina i pirrazoli (1),

(1) Per tutti i derivati dei tre solfuri dell' acetilacetone abbiamo adottato la formala generale:

```
    CH3   CH3
    |     |
   =C     C=
    |     |
    C--Sn--C
    ||    ||
   -C     C-
    |     |
    CH3   CH3
```

e non l'altra isomera possibile:

```
    CH3   CH3
    |     |
   =C     C-
    |     ||
    C--Sn--C
    |     |
   -C     C=
    |     |
    CH3   CH3
```

senza voler però escludere quest'oltima.

$$\begin{array}{ccccccccc}
 & & CH_3 & & & CH_3 & & & \\
 & & | & & & | & & & \\
 & N= & C & & & C & =N & & \\
 & | & | & & & | & | & & \\
 & | & C & -S- & & C & | & & \\
 & | & \| & & & \| & | & & \\
C_6H_5- & N- & C & & & C & -N- & C_6H_5 & \\
 & & | & & & | & & & \\
 & & CH_3 & & & CH_3 & & &
\end{array} ,$$

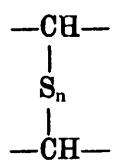
$$\begin{array}{ccccccccc}
 & & CH_3 & & & CH_3 & & & \\
 & & | & & & | & & & \\
 & N= & C & & & C & =N & & \\
 & | & | & & & | & | & & \\
 & | & C & -S-S- & & C & | & & \\
 & | & \| & & & \| & | & & \\
C_6H_5- & N- & C & & & C & =N- & C_6H_5 & \\
 & & | & & & | & & & \\
 & & CH_3 & & & CH_3 & & &
\end{array} ,$$

$$\begin{array}{ccccccccc}
 & & CH_3 & & & CH_3 & & & \\
 & & | & & & | & & & \\
 & N= & C & & & C & =N & & \\
 & | & | & & & | & | & & \\
 & | & C & -S-S-S- & & C & | & & \\
 & | & \| & & & \| & | & & \\
C_6H_5- & N- & C & & & C & =N- & C_6H_5 & \\
 & & | & & & | & & & \\
 & & CH_3 & & & CH_3 & & &
\end{array}$$

i quali mostrano che i solfuri dell'acetilacetone si comportano colla fenilidrazina, analogamente all' etere tioacetoacetico; dal quale Buchka e Sprague ottennero il tiofenimetilpirrazolone:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & CH_3 & & CH_3 & & \\
 & & | & & | & & \\
 & N= & C & & C & =N & \\
 & | & | & & | & | & \\
 & | & CH & -S- & CH & | & \\
 & | & | & & | & | & \\
C_6H_5- & N- & CO & & CO & -N- & C_6H_5
\end{array}$$

Provato con ciò la posizione degli atomi di carbonio, non resta che vedere come sarà disposto lo zolfo in ciascuna di queste formule.

Questo sarà legato all'atomo di carbonio posto nel centro della molecola dell'acetilacetone

perchè se fosse unito in altra maniera, per esempio come Delisle aveva supposto per l'etere tioacetoacetico, i prodotti ottenuti dall'azione dell'idrossilammina e della felinilidrazina sarebbero composti di carattere del tutto diverso. Ed inoltre, perchè l'analogia persista fra il tioacetilacetone ed i composti bi- e trisolforati, bisognerà che in questi ultimi lo zolfo sia posto in catena.

Infatti, se questi due solfuri avessero un legame differente dal tioacetilacetone, e lo zolfo saturasse completamente il carbonio,

oltre che variare il percentuale degli elementi, il composto disolforato e quello trisolforato a differenza del tioacetilacetone non potrebbero dare dei sali con le basi, e trattati con idrossilammina e fenilidrazina darebbero delle ossime e degli idrazoni, mentre il solo tioacetilacetone, che darebbe isossazoli e pirrazoli.

Ed invece tutti e tre si comportano sempre egualmente, ed avranno perciò formule di costituzione corrispondenti.

L'analogia di comportamento fra l'etere acetoacetico e l'acetilacetone può dirsi che anche in questo caso persista, perchè con ambedue le sostanze si può ottenere un composto monosolforato.

L'acetilacetone diversifica però dall'etere acetoacetico pel fatto, che quest' ultimo si comporta egualmente tanto col monocloruro, che col bicloruro di zolfo, come è stato provato da Buchka [1]; l'acetilacetone invece forma, come si è visto, anche dei composti maggiormente solforati.

[1] Berl. Ber. XXII, 2541.

Con questi corpi e col tioacetilacetone si viene ad avere una serie di sostanze, che mostrano una certa analogia con gli acidi politionici, e precisamente con l'acido tritionico, tetrationico e pentationico.

Ed infatti, se si compara le formule di struttura, che alcuni attribuiscono agli acidi politionici,

$$\begin{array}{c} SO_2OH \\ | \\ S \\ | \\ SO_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} SO_2OH \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ SO_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} SO_2OH \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ SO_2OH \end{array}$$

con quelle dei composti da noi ottenuti:

$$\begin{array}{c} C(COCH_3)_2H \\ | \\ S \\ | \\ C(COCH_3)_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} C(COCH_3)_2H \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ C(COCH_3)_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} C(COCH_3)_2H \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ C(COCH_3)_2H \end{array}$$

questa relazione si rende tosto manifesta.

Questi solfuri si comportano come veri acidi, perchè le loro soluzioni alcooliche arrossano le carte violette di tornasole, scolorano una soluzione di fenolftaleina resa violetta dalla soda, danno pure i sali con i principali metalli, sali che generalmente sono insolubili nell'acqua e molto poco stabili, perchè appena si cominciano a scaldare si decompongono.

Il loro punto di fusione è gradatamente più elevato, man mano che aumentano gli atomi di zolfo nella molecola. Il monosolfuro fonde fra 67 e 72°, il bisolfuro a 89-90°, il trisolfuro a 129-130°.

Degna di nota è la stabilità di questi solfuri; parrebbe a prima vista che meno atomi di zolfo contengono in catena, maggiore dovesse essere la stabilità. Invece avviene il contrario e mentre il tioacetilacetone si decompone bollito con acqua, il tritioacetilaco-

tone per quanto s' insista nell' ebullizione non si altera affatto e resta indisciolto, ed oltre a ciò il tioacetilacetone reagisce a freddo con fenilidrazina, mentre per ottenere il pirrazolo del trisolfuro bisogna scaldare.

Trattati con idrossilammina, il primo in parte si scinde dando dei derivati non solforati, perchè invece il tritioacetilacetone reagisca completamente bisogna insistere nell' ebullizione per più di un'ora.

Con le basi il comportamento loro è simile per tutti; solo risulta che il sale sodico del composto trisolforato è molto meno solubile del sale sodico dato dagli altri.

Il composto monosolforato, nel formare i sali con alcuni metalli, si comporta analogamente al composto bisolforato: non si è potuto osservarr se l'analogia pertista anche nel tritioacetilacetone, perchè questo è insolubile nell'alcool e nell'acqua.

Bolliti con alcali tutti e tre si decompono, colorando il liquido in giallo aranciato, che, se si acidifica con acido cloridrico sviluppa idrogeno solforato ed acquista un odore piccante caratteristico.

I.

Tioacetilacetone.

L'acetilacetone reagisce violentemente con il bicloruro di zolfo. Da questa reazione si forma un monosolfuro, per ottenere il quale abbiamo operato nella seguente maniera:

Sopra 6 grammi (2 mol.) di acetilacetone si fanno agire 3 gr. (1 mol.) di bicloruro di zolfo SCl_2, versando goccia a goccia il bicloruro sull'acetilacetnne.

La reazione da principio è violentissima, tanto che le prime goccio di bicloruro che arrivano a contatto con il liquido, si combinano facendo subire alla massa dei forti sussulti. Durante la reazione, si mantiene la bevuta fredda agitandola nell'acqua.

Nel liquido, man mano che ci si avanza nell'operazione, si formano dei piccoli aghetti finissimi, fintanto che, finita la reazione, il liquido oleoso si trasforma ad un tratto in una massa solida di struttura cristallina di color giallo aranciato. Lo sviluppo di acido cloridrico durante l'operazione è abbondantissimo.

La massa solida così ottenuta si spezza con una bacchetta di vetro e si lava ripetutamente con acqua; indi viene filtrata alla

pompa, lavando di nuovo onde togliere le ultime traccio di acido cloridrico, che possono esser rimaste, e finalmente si pone a seccare nel vuoto.

La sostanza secca viene cristallizza diverse volte dall' etere di petrolio bollente e si ottengono così bellissimi aghi incolori, estremamente lunghi e filamentosi, che loudouo tra 67 e 72°.

L'analisi eseguita sopra questa sostanza seccata nel vuoto, diede i seguenti numeri, ohe si accordano con quelli richiesti per la formula:

$$C_{10}H_{14}O_4S$$

I. gr. 0,2058 di sostanza diedero gr. 0,3938 di CO_2 e gr. 0,1144 di H_2O.

II. gr. 0,3258 di sostanza diedero, col metodo di Carius, gr. 0,3380 di $BaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{14}O_4S$
	I.	II.	
C	52,18	—	52,17
H	6,12	—	6,08
S	—	14,24	13,91

La reazione dunque, verisimilmente, si compie secondo questa equazione:

$$2C_5H_8O_2 + SCl_2 = 2HCl + C_{10}H_{14}O_4S,$$

ed a questo composto, che potrà chiamarsi tioacetilacetone, spetta, con ogni probabilità, la seguente formola di costituzione:

$$(CH_3CO)_2CH \,.\, S \,.\, CH(COCH_3)_2$$

Formula, che ha una completa analogia con quella data da Buchka [1] all'etere tioacetoacetico:

$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ & CO & & CO & \\ & | & & | & \\ & CH & -S- & CH & \\ & | & & | & \\ C_2H_5OOC & & & & COOC_2H_5 \end{array}$$

(1) Luogo citato.

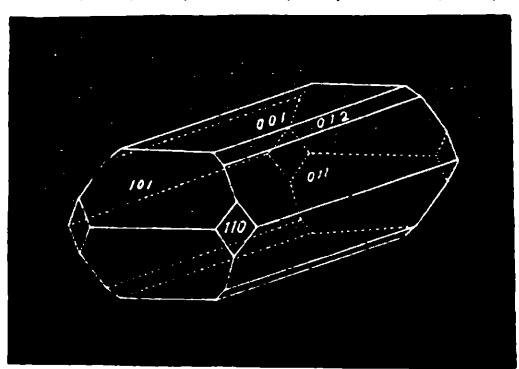
Tanto il tioacetilacetone, quanto le altre due sostanze bi- e tri-solforate, che descriveremo più avanti, danno con facilità cristalli bene sviluppati.

Lo studio cristallografico di questo e degli altri due corpi è stato fatto dal chiassimo signor Prof. G. B. Negri dell'Università di Genova, che gentilmente volle comunicarci i resultati delle sue misure.

I cristalli del tioacetilacetone misurati dal Prof. Negri furono ottenuti dall'etere e condussero ai seguenti numeri.

Sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 0{,}94122 : 1 : 1{,}72393$$

Forme osserva : (001) , (011) , (012) , (101) , (110).

Angoli	Misurati			Calcolati	n
	Limiti		Medie		
001 : 010	60°,00'	—61°,41'	61°,22'	•	12
001 : 011	60 ,00	—59 ,53	59 ,53	•	13
001 : 012	40 ,67 ½	; 40 ,52	40 ,55	40°,46'	2
012 : 011	19 ,07 ½	; 19, 05	19 ,05	19 ,07	2
011 : 01$\bar{1}$	60 ,06	—60 ,14	60 ,10	60 ,14	6
101 : 10$\bar{1}$	57 ,15	—57 ,26	57 ,22	57 ,16	4
110 : 1$\bar{1}$0	86 ,43	; 86 ,45	86 ,44	86 ,32	2
110 : 101	50 ,21	—50 ,40	50 ,26	50 ,16	10
101 : 011	76 ,00	—76 ,10	76 ,01	76 ,05	15
011 : 110	53 ,17	—53 ,37	53 ,29	53 ,38	13

Cristalli di dimensioni esigue, incolori, trasparenti, di abito prismatico, allungati nel [100].

Le facce di tutte le forme, salvo alcuni casi, riflettono immagini nette e distinte. Tutte le forme sono costantemente presenti nei cristalli osservati ad eccezione di (012) piuttosto rara, con facce subordinate talvolta in numero incompleto.

Sfaldatura non osservata.

Sopra le facce appartenenti alla zona [100] osservai sempre estinzione parallela all'asse di essa.

Stante la piccolezza dei cristalli non fu possibile istituire altre indagini ottiche.

Il tioacetilacetone si comporta come un vero e proprio acido e lo provano i seguenti fatti:

Una soluzione in alcool diluito di questa sostanza arrossa le carte violette di tornasole e scolora una soluzione di fenolftaleina colorata da una piccola quantità di soda.

Oltre a ciò si scioglie rapidamente nella soda, e nell'ammoniaca; più lentamente si scioglie nei carbonati alcalini.

Tutte queste soluzioni sono leggermente colorato in giallo citrino e trattate con acido cloridrico riprecipitano il composto quasi completamente inalterato, come si può argomentare dal punto di fusione, della sostanza riottenuta, dopo everla cristallizza dell'etere di petrolio.

Bisogna però osservare che una parte del tioacetilacetone trattata con alcali si decompone anche a freddo e ciò si arguisce dal debole odore solfidrico, che si manifesta, quando si acidifica la soluzione alcalina. La decomposizione è completa, se si fa bollire il liquido.

Il tioacetilacetone oltre a dar sali con i metalli alcalini, ne dà ancora alcuni con altri metalli. Infatti una soluzione in alcool diluito dà

con una soluzione idroalcoolica di acetato di rame un precipitato verde sporco,

con acetato neutro di piombo un bellissimo precipitato bianco polverulento,

con cloruro baritico in soluzione leggermente ammoniacale non dà precipitato, non dà precipitato con acqua di barite,

con cloruro ferrico da una bella colorazione rossa; operando

con una soluzione che contenga pochissimo alcool si ottiene un precipitato color fegato.

Bollito con acqua si decompone intorbidando il liquido e sviluppando idrogeno solforato.

Dalle acque madri del tioacetilacetone si separano dei cristalli pure aghiformi, ma meno splendenti e meno flessibili. Li abbiamo purificati cristallizzandoli diverse volte dall'alcool, e dal loro punto di fusione 67-72^0 e dall'azione della fenilidrazina, che dà un prodotto eguale a quello che si ottiene col tioacetilacetone, risulta che anche essi sono formati dalla stessa sostanza. Per azione del bicloruro di zolfo sull' acetilacetone non si forma perciò che un nnico prodotto.

La formula di struttura attribuita da noi al tioacetilacetone viene confermata dal suo comportamento con idrossilammina e con fenilidrazina.

Azione dell' idrossilammina sul tioacetilacetone.

Grammi 3 (1 mol.) di tioacetilacetone vengono sciolti a caldo in una soluzione alcoolica di gr. 1,8 (2 mol.) di cloridrato di idrossilammina e si fa bollire a ricadere per alquanto tempo.

Il liquido, durante l'operazione, si colora intensamente in bruno e sviluppa anidride solforosa. Dopo cacciata la maggior parte dell' alcool, per aggiunta di acqua, si separa una polvere cristallina bruna.

La sostanza così ottenuta si purifica dall' alcool; dopo ripetute cristallizzazioni si ottengono dei cristalli lamellari allungati, incolori, che fondono fra 127 e 128^0.

Sopra questa sostanza venne eseguita l'analisi, i di cui numeri concordano con quelli richiesti dalla formula:

$$C_{10}H_{12}O_2N_2S$$

I. gr. 0,2056 di sostanza diedero gr. 0,4060 di CO_2 e gr. 0,1004 di H_2O.

II. gr. 0,1938 di sostanza diedero 20,4 cc. di azoto, misurati a 12^0,1 e 749,15 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{12}O_2N_2S$
	I.	II.	
C	53,84	—	53,57
H	5,42	—	5,35
N	—	12,47	12,50

Questo composto dunque è, secondo ogni probabilità, il tiodimetilisossazolo e gli si potrà attribuire la seguente formula di costituzione:

```
     CH3   CH3
      |     |
  N=C       C=N
  |   |     |   |
  |   C—S—C   |
  |   ||    ||  |
  O—C       C—O
      |     |
     CH3   CH3
```

Azione della fenilidrazina sul tioacetilacetone.

Si sciolgono a caldo gr. 3 (1 mol.) di tioacetilacetone in acido acetico glaciale, e si aggiungono gr. 2,82 (2 mol.) di fenilidrazina, pure sciolta in acido acetico addizionato di un poco di acqua, onde evitare la formazione dei cristalli di acetato di fenilidrazina.

Fin dalle prime goccie di acetato di fenilidrazina, che si aggiungono alla soluzione acetica, il liquido si colora in un bel rosso, che man mano diviene più intenso e contemporaneamente sviluppa idrogeno solforato.

Si riscalda fino a tanto che l'acido acetico non entra in ebullizione, indi raffreddando e aggiungendo acqua si separa un olio di color rosso, che, dopo alquanto tempo, si trasforma in una massa solida cristallina.

La sostanza ben secca viene lavata con etere di petrolio, in cui a freddo è insolubile, il residuo si cristallizza dall' etere acetico bollente. Dopo ripetute cristallizzazioni si ottengono dei bei cristallini perfettamente incolori, dalle facce splendentissime, che fondono a 141°.

Le analisi fatte su questa sostanza conducono a dei numeri, che concordano con quelli calcolati per la formula:

$$C_{22}H_{22}N_4S$$

I. gr. 0,3176 di sostanza diedero gr. 0,2032 di $BaSO_4$, determinato col metodo di Carius:

II. gr. 0,2494 di sostanza diedero 31,4 cc. di azoto, misurato a 14°,2 e a 756,6 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{22}H_{22}N_4S$
	I.	II.	
S	8,78	—	8,55
N	—	14,96	14,97

Questa sostanza si può chiamare dunque tiodimetilfenilpirrazolo e le si può attribuire la seguente formula di struttura:

```
              CH3   CH3
               |     |
          N=C        C=N
          |    |     |    |
          |    C-S-C      |
          |    ||    ||   |
C6H5—N—C        C—N—C6H5
               |     |
              CH3   CH3
```

Tanto il tioacetilacetone che i suoi derivati sono sostanze, che si purificano facilmente, al contrario degli altri due composti solforati, che si ottengono dall'azione del monocloruro di zolfo sull'acetilacetone.

II.

Ditioacetilacetone.

La preparazione di questa sostanza venne già descritta nella nota preliminare pubblicata da uno di noi in questa Gazzetta.

Il nuovo composto da noi ottenuto si potrà chiamare ditioacetilacetone ed avrà la seguente formula di costituzione:

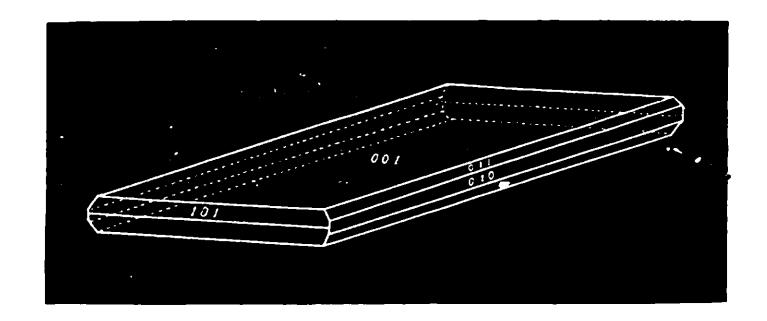
$$(CH_3CO)_2CH\,.\,S_2\,.\,CH(COCH_3)_2$$

come d'altronde lo prova il suo comportamento con idrossilammina e con fenilidrazina.

Lo studio cristallografico di questa sostanza cristallizzata dall'alcool diede i seguenti risultati :

Sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 0,93169 : 1 : 1,65011$$

Forme osservate : (001) , (010) , (101) , (011).

Angoli	Misurati limiti	Misurati medie	Calcolati	n
001 : 101	60°,17'— 60°,41'	60°,33'	*	8
001 : 011	58 ,36 — 58 ,55	58 ,47	*	8
011 : 101	75 ,09 — 75 ,26	75 ,16	75°,14'	4
011 : 010	31 ,03 — 31 ,15	31 ,10	31 ,13	4
001 : 0$\bar{1}$1	117 ,29 —117 ,50	117 ,39	117 ,34	3
101 : 10$\bar{1}$		59 ,01	58 ,54	1
001 : 010		90 ,03	90 ,00	1

Cristalli laminari secondo (001), allungati nella direzione di [100]. Costanti le forme (001), (011), (101), mentre la (0$\bar{1}$0) è rara, con facce assai piccole, quasi lineari.

Sopra (001) estinzione parallela a [100].

Questo composto, al pari del tioacetilacetone, ha un comportamento decisamente acido: infatti la sua soluzione alcoolica arrossa

debolmente le carte violette di tornasole, e scolora una soluzione di fenolftaleina arrossata da una piccola quantità di soda.

Trattato con soda si scioglie dando un sale non molto solubile, lo sciolgono pure i carbonati alcalini, e trattato con ammoniaca dà un sale d' ammonio anch' esso solubile in ocqua; tutte queste soluzioni alcaline sono alquanto colorate in giallo verdastro. Acidificandole con acido cloridrico, si ottiene un precipitato, che cristallizzato dall'etere di petrolio fonde a 89°; questo prova che la sostanza trattata a freddo con gli alcali dà sali senza decomporsi.

Per vedere se, come il tioacetilacetone, anche il ditioacetilacetone dava sali con altri metalli, ne abbiamo sciolta una certa quantità in alcool, ed una piccola porzione di essa l'abbiamo trattata:

con una soluzione idroalcoolica di acetato di rame: con precipitato verde sporco, che scaldando diviene nero trasformandosi in solfuro;

con cloruro ferrico dà una bella colorazione rossa, che persiste anche scaldando; operando con una soluzione diluita con molta acqua si ottiene un precipitato rosso;

con cloruro di bario non dà precipitato;

con acetato neutro di piombo dà un precipitato bianco, che scaldando si trasforma in solfuro di piombo.

Bollito con acqua il ditioacetilacetone si decompone, sviluppando idrogeno solforato.

Bollito con gli alcali si decompone colorando il liquido in giallo aranciato; aggiungendo poi acido cloridrico si sviluppa idrogeno solforato, mentre il liquido rimane limpido ed acquista un odore acre caratteristico.

III.

Tritioacetilacetone.

A gr. 4 di acetilacetone si aggiungono goccia a goccia gr. 4 di monocloruro di zolfo, S_2Cl_2, tenendo la bevuta, in cui avviene la reazione, raffreddata sotto un getto d' acqua. La reazione da principio è viva, poi lentamente va calmandosi, fintanto che le

ultime parti di monocloruro di zolfo, non determinano più sviluppo di acido cloridrico, come avviene invece da principio.

Il liquido va man mano colorandosi in giallo; diviene oleoso, e per aggiunta successiva d'acqua si fa più denso, quasi solido; si lascia per sette od otto ore in riposo, indi la sostanza divenuta bruna viene lavata con etere di petrolio bollente, nel quale si sciolgono la maggior parte delle impurità e quel poco di ditioacetilacetone, che può essersi formarsi.

Si decanta l'etere di petrolio quando è ancora caldo, e la polvere gialliccia rimasta indietro viene cristallizzata ripetutamente dal benzolo. Il rendimento è abbastanza povero, perchè al più si ottiene il 25 per cento dell'acetone adoperato.

Questa sostanza sebbene cristallizzi bene dal benzolo, formando dei bellissimi cristalli giallo chiari, è di purificazione difficilissima, e dalle diverse analisi a cui venne sottoposta, risulta che trattiene dello zolfo, avendone trovato anche 1,1 $^0/_0$ in più di quello, che doveva contenere; potemmo invece ottenere dei buoni risultati purificando la sostanza nella seguente maniera:

Dal prodotto ottenuto, lavato con etere di petrolio, si tolgono tutte le impurità, che possono esservi rimaste, ricristallizzandolo dal benzolo, fintanto che le acque madri non sono più colorate che debolmente in giallo; allora i cristallini, che si sono separati, vengono polverizzati nel mortaio d'agata, e questa polvere si tratta a freddo con solfuro di carbonio, tenendola lungo tempo in questo solvente ed agitando di tanto in tanto. Ciò fatto si decanta tutto il solfuro di carbonio; la polvere secca viene sciolta in poco benzolo a caldo e si aggiunge etere di petrolio in eccesso: per raffreddamento si separano lentamente dei cristalli quasi bianchi, che fondono a 130^0.

Le seguenti analisi diedero numeri che concordano con quelli richiesti per la seguente formula:

$$C_{10}H_{14}O_4S_3$$

I. gr. 0,2482 di sostanza diedero gr. 0,3700 di CO_2 e gr. 0,1110 di H_2O.

II. gr. 0,2514 di sostanza diedero gr. 0,6012 di $BaSO_4$ determinato col metodo di Carius.

In 100 parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{10}H_{14}O_4S_3$
C	40,65	—	40,81
H	4,96	—	4,76
S	—	32,81	32,65

Questa sostanza, che si potrà chiamare tritioacetilacetone, avrà la seguente formula di struttura :

$$(CH_3CO)_2CH . S_3 . CH(COCH_3)_2$$

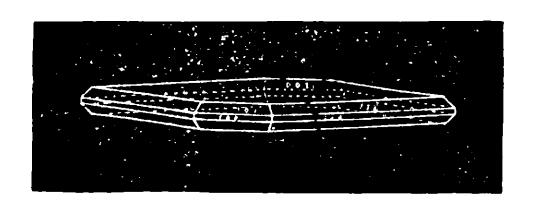
che viene confermata dallo studio dei derivati ottenuti con idrossilammina e con fenilidrazina.

Volendo dare una spiegazione intorno al modo come il tritioacetilacetone abbiamo potuto rormarsi, si può supporre che alla reazione abbia preso parte oltre al composto S_2Cl_2 anche lo zolfo libero, che il monocloruro del commercio contiene in soluzione; si potrebbe però anche ammettere che in quest'ultimo esista un sottocloruro della formola S_3Cl_2 ed allora sarebbe questo il composto, che darebbe origine all' acetilacetone trisolforato. In tal caso la reazione da noi studiata presenterebbe uno speciale interesse, avendo fatto sospettare la esistenza di un nuovo cloruro di zolfo.

Studiato cristallograficamente diede le seguenti misure :

Sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 0,70621 : 1 : 1,67971$$

Forme osservate : (001) , (100) , (110) , (101) , (112).

Angoli	Misurati limiti		Misurati medie	Calcolati	n
001 : 112	55°,23'	— 55°,39'	55°,31'	*	8
112 : $1\bar{1}2$	56 ,39	— 56 ,55	56 ,47	*	6
110 : 112	34 ,28	— 34 ,33	34 ,30	34° ,29'	8
100 : 101	22 ,32	— 23 ,01	22 .46	22 ,48	8
101 : 001	67 ,05	— 67 ,23	67 ,18	67 ,12	7
100 : 110	35 ,11	— 35 ,16	35 ,18	35 ,14	4
110 : $\bar{1}10$	109 ,34 ½	—109 ,37	109 ,36	109 ,32	2
$1\bar{1}\bar{2}$: $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	123 ,01	—123 ,20	123 ,12 ½	123 ,13	6
100 : 112	47 ,21	— 47 ,49	47 ,37	47 ,41	4
112 : $1\bar{1}2$	84 ,30	; 84 ,39	84 ,34 ½	84 ,39	2
101 : 112	82 ,49	; 82 ,49	82 ,49	82 ,51	2
101 : $11\bar{2}$			66 ,21	66 ,21	1
101 : 110				41 ,09	1

Cristalli gialli, trasparenti, laminari secondo (001), alquanto allungati nel senso di [010].

Le facce di tutte le forme splendono bene ed al goniometro riflettono immagini semplici e distinte.

L' analogia di costituzione dei tre derivati solforati dell' acetilacetilacetone, si manifesta anche nella loro forma cristallina, dando luogo a delle relazioni, che il prof. Negri riassume nel seguente specchietto, nel quale sono comparate le costanti cristallografiche ed alcuni valori angolari di queste sostanze.

Nel seguente specchietto indica: I tioacetilacetone; II ditioacetilacetone; III tritioacetilacetone.

Sistema cristallino : trimetrico						
	a : b : c	001 : 101	001 : 011	101 : 011	110 : $1\bar{1}0$	
I.	0,94122 : 1 : 1,72393	61°,22'	59°,58'	76°,04'	86°,32'	calc.
II.	0,93169 : 1 : 1,65011	60 ,33	58 ,47	75 ,16	85 ,57	calc.
III.	0,70621 : 1 : 1,67971	67 ,18	59 ,14 calc.	78 ,34 calc.	70 ,28	calc.

Dai dati sopra esposti risultano chiare le strette analogie cristallografiche fra i due primi composti, tanto da ritenerli isomorfi, mentre il terzo non mostra che qualche analogia morfotropica con i due primi.

Il tritioacetilacetone, come gli altri suoi analoghi, si comporta come un acido, perchè si salifica con la soda, con i carbonati alcalini e con l' ammoniaca; però reagisce più lentamente degli altri due ed il suo sale sodico è poco solubile nell' acqua, pochissimo nella soluzione concentrata di soda.

Per provare che dal trattamento a freddo cogli alcali la sostanza si salidifica solamente senza decomporsi, abbiamo sciolto un poco di tritioacetilacetone nella soda diluita, indi filtrato ed aggiunto acido cloridrico fino a reazione acida; durante questa reazione si osserva un debole sviluppo di idrogeno solforato.

Il precipitato viene filtrato alla pompa e cristallizzato dal benzolo. Il punto di fusione della sostanza così ottenuta essendo 129°, prova che si è ripristinato il composto primitivo.

Però se il tritioacetilacetone sodico si fa bollire in presenza di alcali, per aggiunta successiva di acido cloridrico non precipita più il tritioacetilacetone, ma si sviluppa idrogeno solforato e la soluzione rimane limpida colorandosi in giallu aranciato ed acquistando un odore acre caratteristico.

Se lo si bolle con acqua non si decompone quasi affatto, mentre invece gli altri due composti solforati vengono sensibilmente alterati dall'acqua bollente.

Azione dell' idrossilammina sul tritioacetilacetone.

Ad una soluzione di gr. 2 (2 mol.) di cloridrato di idrossilammina in alcool a caldo; si aggiungono gr. 2 (1 mol.) di tritioacetilacetone e si bolle a ricadere per più di un'ora : la sostanza si scioglie lentamente e durante la reazione si nota un debolissimo sviluppo di idrogeno solforato. Si distilla la maggior parte dell'alcool e si aggiunge acqua.

Si separa così un liquido debolmente colorato in giallo verdastro, che alle volte si solidifica, ma più spesso rimane oleoso. In questo caso lo si separa dall'acqua estraendo con etere, si scaccia l'etere e l'olio così separato e secco si pone nel vuoto; dopo qualche ora

si trova che si è solidificato completamente trasformandosi in una massa biancastra.

Questa viene cristallizzata ripetutamente dall' etere di petrolio, in cui è molto solubile, e dal quale si separa in bellissimi aghi lunghi, disposti a gruppi, perfettamente incolori, che fondono a 65-66°.

Sulla sostanza così purificata vennero fatte le seguenti analisi, i cui risultati concordano con i numeri richiesti dalla formula:

$$C_{10}H_{12}O_2N_2S_3$$

I. gr. 0,1994 di sostanza diedero gr. 0,3036 di CO_2 e gr. 0,0818 di H_2O.

II. gr. 0,2642 di sostanza dettero gr. 0,6520 di $BaSO_4$, determinato col metodo di Carius.

III. gr. 0,2228 di sostanza dettero 19 cc. di azoto misurato a 23°,6 e 758,7 mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	per $C_{10}H_{12}O_2N_2S_3$
C	41,52	—	—	41,66
H	4,51	—	—	4,16
S	—	33,87	—	33,33
N	—	—	9,83	9,72

Questo composto, che sarà il tritiodimetilisossazolo potrà formarsi con ogni probabilità secondo l'equazione:

$$2NH_2OH \cdot HCl + C_{10}H_{14}O_4S_3 = 4H_2O + HCl + C_{10}H_{12}O_2N_2S_3$$

ed avrà la seguente formula di struttura:

```
      CH3           CH3
       |             |
   N = C             C = N
   |   |             |   |
   |   C—S—S—S—C   |
   |   ‖             ‖   |
   O — C             C — O
       |             |
      CH3           CH3
```

Azione della fenilidrazina sul tritioacetilacetone.

A grammi 1 (1 mol.) di tritioacetilacetone sciolti a caldo in acido acetico glaciale, si aggiungono gr. 1,5 (2 mol.) di fenilidrazina, sciolta pure in acido acetico addizionato di un poco d'acqua, onde evitare che l'acetato formatosi cristallizzi. Si fa bollire per circa un quarto d'ora. Durante questo tempo, il liquido si colora in rosso, e contemporaneamente si svolge una debole quantità di idrogeno solforato. Si lascia raffreddare, indi per aggiunta di acqua precipita una polvere cristallina gialla.

Il nuovo composto così ottenuto viene lavato con etere bollente, il quale porta via tutte le impurità, lasciando a residuo una polvere giallo chiara, che si scioglie in poco benzolo e si precipita con etere di petrolio. Si ottiene così la sostanza pura, che fonde 141°.

I resultati delle analisi concordano con i numeri dati per la formula:

$$C_{22}H_{22}N_4S_3$$

I. gr. 0,2376 di sostanza dettero gr. 0,5264 di CO_2 e gr. 0,1160 di H_2O.

II. gr. 0,3234 di sostanza dettero gr. 0,5166 di $BaSO_4$, determinato col metodo di Carius.

III. gr. 0,2168 di sostanza dettero 24,6 cc. di azoto, misurato a 23°,6 e 757,6 mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_{22}H_{22}N_4S_3$
	I.	II.	III.	
C	60,39	—	—	60,27
H	5,38	—	—	5,02
S	—	21,92	—	21,91
N	—	—	13,06	12,78

Questo composto dunque è il tritiodimetilfenilpirrazolo, e si formerà secondo la seguente equazione:

$$C_{10}H_{14}O_4S_3 + 2C_6H_5—NH—NH = 4H_2O + C_{22}H_{22}N_4S_3$$

Gli si potrà senza alcun dubbio attribuire la seguente formula di struttura :

```
               CH3          CH3
                |            |
             N==C            C==N
             |  |            |  |
             |  C -S--S--S-- C  |
             |  ||           || |
     C6H5--N--C              C--N--C6H5
                |            |
               CH3          CH3
```

Degno d'interesse riescirebbe lo studio dei prodotti, che si possono ottenere per azione degli ossidanti, e degli alcali bollenti sopra questi tre solfuri.

Bologna, gennajo 1894.

Velocità di reazione in sistemi non omogenei. Decomposizione del cloruro di solforile;

nota di G. CARRARA e I. ZOPPELLARI.

(*Giunta l' 8 marzo 1894*).

Lo studio della velocità di reazione in sistemi omogenei ha dato assai buoni risultati, ed ha permesso l'applicazione a priori (nel massimo numero dei casi) di regole fisse per le quali si può prevedere quale sarà l' andamento di una reazione conoscendo il numero di molecole che vi prende parte e inversamente, con grande probabilità, dalla conoscenza della velocità di una reazione si può dedurre il numero di molecole che vi partecipano. Invece lo studio della velocità di reazione in sistemi eterogenei non ha dato ugualmente risultati soddisfacenti, per quanto si sia introdotto un altro elemento nell'equazione e cioè la superficie di contatto. Questo fatto è originato da una serie di difficoltà sperimentali dipendenti da cause che riesce difficile di eliminare. Infatti, nella reazione tra un solido e un liquido, che è il caso più studiato, la grandezza, la natura della superficie di separazione , la presenza in essa anche di piccolis-

sime tracce di impurezze, la maggiore o minore capacità di diffusione del prodotto di reazione ecc. sono tutte cause di piccole variazioni le quali impediscono di ottenere numeri che rappresentino la velocità di reazione.

Nella presente nota mostriamo come con certe precauzioni si possa determinare la velocità di reazione in un sistema eterogeneo costituito da due liquidi e mostriamo come l'equazione del sistema omogeneo sia in questo caso rispondente allo scopo.

Il processo sperimentale da noi usato è quello che si segue nell'azione degli acidi sopra i metalli; determinando cioè la quantità di sostanza trasformata per una determinata superficie, quando la sostanza trasformante fosse in quantità tale da rendere il volume della sostanza trasformata una quantità trascurabile.

Le difficoltà da vincere in questo caso erano specialmente quelle prodotte dal fatto che nelle vicinanze della superficie di contatto essendovi una grande quantità di sostanza trasformata ih soluzione, avrebbe potuto alterarsi l'andamento della velocità di reazione; inoltre l'agitazione avrebbe potuto alterare la superficie la quale perchè i risultati fossero comparabili dovrebbe restare costante.

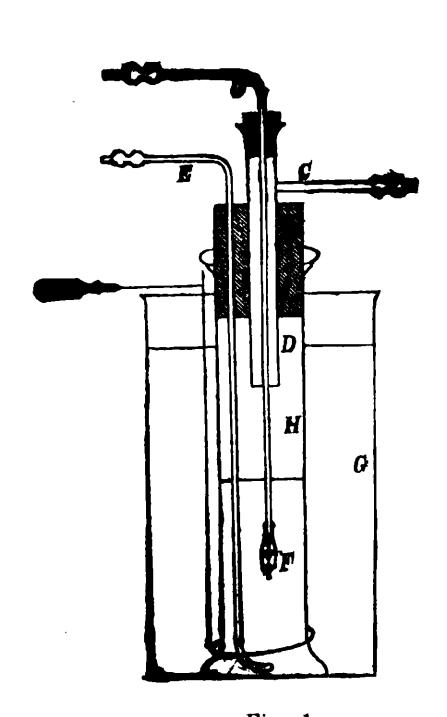



Fig. 1

Siamo riusciti a vincere questa difficoltà nel modo che diremo e crediamo che il processo da noi adottato potrà anche in seguito servire allo studio di altre numerose reazioni analoghe.

L'apparecchio del quale ci siamo serviti è il seguente (fig 1). Esso consta di un largo cilindro H, il quale è chiuso alla parte superiore da un tappo A il quale porta un tubetto E che si prolunga fino alla parte inferiore del cilindro, mentre l' altra tubulatura parte una canna D larga 20 mm. con una

tubulatura laterale C; la sommità è chiusa da un tappo B, attraversato da un tubo O che finisce in punta affilata di circa mm. 0,5 di diametro e che arriva sino a due terzi dell'altezza dal cilindro. Verso l'estremità inferiore del tubo O, attaccati ad un anello di platino sostenuto da una rigonfiatura nel vetro, stanno appesi tre fili di platino che sostengono un altro anello dove si pone il bicchierino F (fig. 2) in modo che la tubulatura affilata O riesca a 15 mm. circa dal fondo del bicchierino.

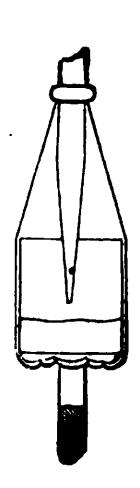



Fig. 2.

Questo bicchierino di cui si può variare il diametro a volontà deve però essere sufficientemente largo onde non faccia sentire al liquido l'influenza della capillarità; noi lo abbiamo usato del diametro di 17 mm. oltre a ciò deve avere il fondo perfettameote piano e portare nella parte centrale inferiore esterna una piccola appendice di vetro con mercurio onde zavorrarlo e tenerlo verticale. Il cilindro così montato è immerso in un altro più grande contenente acqua, la cui temperatura si mantiene costante con un agitatore. Per temperature distanti qualche decina di gradi dalla temperatura ambiente abbiamo posto oltre che nel bagno esterno anche nel liquido interno un termometro, e abbiamo mantenuta costante la temperatura facendo arrivare nel bagno esterno una corrente di vapor d'acqua che si poteva interrompere a volontà.

Noi abbiamo studiato prima di tutto come tipo di queste reazioni l'azione dell'acqua sul cloruro di solforile che, come è noto, avviene secondo l'equazione

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_4H_2 + 2HCl$$

inoltre abbiamo studiato l'influenza dell'idrato potassico su questa velocità di reazione.

L'operazione si faceva immergendo nel cilindro, attraverso la tubulatura D, il bicchierino sospeso al tubo O e contenente un centimetro cubo di cloruro di solforile. Nel cilindro si erano messi in anticipazione 250 cc. d'acqua e portati poi alla temperatura

voluta. L' agitazione si faceva per mezzo di una corrente d' aria aspirata per la tubulatura C e gorgogliante attraverso l'acqua per l'estremità inferiore dei tubetti E ed O; in questo modo il liquido nel bicchierino e nel cilindro viene agitato molto bene senza che la superficie di contatto del cloruro di solforile venga modificata. Colle dimensioni da noi adottate la velocità dell'aria era di tre litri all'ora; l'estremità del tubetto affilato aveva un diametro di circa mm. 0,4 e distava dalla superficié del cloruro di solforile mm. 5. L'aria prima di entrare nel cilindro passava attraverso due tubi ad U contenenti potassa solida e inoltre, per mantenere costante il gorgoglio d'aria nel bicchierino, l'estremità del tubetto a potassa esterno era tirata in un filo capillare.

Trascorso il tempo voluto si levava il bicchierino e il tubetto O, si chiudeva la tubulatura con un altro tappo e si continuava a far passare l'aria per completare il miscuglio, poscia dopo raffreddamento, se la temperatura era superiore a quella ambiente, si prelevavano 25 cc., si titolava con potassa decinormale l' acidità e nel caso in cui usammo 250 cc. di soluzione decinormale di potassa invece che d' acqua si titolava l' alcalinità restante con un acido decinormale. Dai centimetri cubi di alcali assorbito in base all'equazione sopra scritta calcolammo la quantità di cloruro di solforile trasformato.

Naturalmente ci sono varie precauzioni da prendere; prima di tutto impedire che durante l' introduzione del bicchierino con il cloruro di solforile l' agitazione prodotta dall' immersione non ne faccia uscire qualche gocciolina aumentando così la superficie di contatto. Noi siamo riusciti ad evitare questo inconveniente prelevando 3 o 4 cc. dai 250 misurati e ponendoli nel bicchierino prima dell'immersione per mezzo di una pipetta affilata, poi abbiamo fatto arrivare sul fondo il cloruro di solforile; ovvero coprendo con quei pochi centimetri cubi d'acqua il cloruro di solforile che già si era messo nel bicchierino. Va da sè che il tempo si conta dal contatto dell' acqua col cloruro di solforile nel bicchierino e che ci siamo assicurati che, nel brevissimo tempo che trascorre dal versamento del cloruro di solforile sott' acqua all' immersione del bicchierino, non avviene un aumento di temperatura sensibile. Un' altra precauzione è la regolarità dell' efflusso, la quale si ottiene facilmente quando si osservino i dettagli da noi esposti e si misuri

l'acqua che effluisce dall' aspiratore in un determinato tempo. Ci siamo persuasi con opportune esperienze che un eccesso d' acqua maggiore di 250 cc. non ha nessuna azione azione sulla velocità di decomposizione del cloruro di solforile.

È noto che per le reazioni monomolecolari vale, per i sistemi omogenei, la formola $\frac{1}{t}\, l\frac{A}{A-x} = \text{cost.}$, od anche, per la proporzionalità tra i logaritmi volgari e quelli reperiani $\frac{1}{t} .\, log\frac{A}{A-x} = \text{cost.}$

Per i sistemi non omogenei le formule si trasformano nelle seguenti:

$$\frac{1}{t.O}\, l\frac{A}{A-x} = \text{cost.};\quad \frac{1}{t.O}\, log\frac{A}{A-x} = \text{cost.},$$

dove O è la superficie di contatto. Naturalmente per verificare se è applicabile l' equazione basta esaminare se si mantiene costante l'espressione $\frac{1}{t}\, log\frac{A}{A-x}$. Noi abbiamo calcolato i valori $AC = \frac{1}{t} .\, log.\frac{A}{A-x}$ e quelli $AC' = \frac{1}{t.O}\, l\frac{A}{A-x}$, facendo $A = 1$.

Il cloruro di solforile bolliva a $69^0,5$ (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 755, a 0^0.

La superficie bagnata era di cq. 2,37.

È facile a comprendersi che essendo 2,3025 il fattore per passare dai logaritmi valgari a quelli naturali ed essendo $O = 2,37$ i numeri AC e AC′ risultano quasi identici : ciò non avverrebbe naturalmente se la superficie fosse diversa.

Temperatura = 10

tempo in minuti	per 25 cc. CC di KOH $\frac{N}{10}$ assorbiti	SO_2Cl_2 scomposto	$log\frac{A}{A-x}$	AC	$l\frac{A}{A-x}$	AC′
30	2,8	0,0094	0,00410632	0,00014	0,00945480	0,00013
45	4,6	0,0155	0,00672269	0,00015	0,01547899	0,00014
75	6,8	0,0229	0,01004541	0,00013	0,02312955	0,00013
90	8,25	0,0278	0,0122465	0,00014	0,02819756	0,00013
120	9,2	0,0310	0,01367970	0,00011	0,03149750	0,00011
150	13,0	0,0438	0,0189966	0,00013	0,04372815	0,00013
180	14,0	0,0472	0,0216440	0,00012	0,04983540	0,00012

tempo io minuti	cc. di KOH $\frac{A}{10}$ assorbiti	SO_2Cl_2 scomposto	$log\frac{A}{A-x}$	AC	$l\frac{A}{A-x}$	AC'
240	18,0	0,0607	0,02718646	0,00011	0,06259682	0,00011
300	21,6	0,0729	0,03249788	0,00011	0,07482636	0,00011
330	23,8	0,0803	0,0363494	0,00011	0,08369449	0,00011
390	27,9	0,0941	0,0429691	0,00011	0,09893635	0,00011
450	34,5	0,1096	0,0503798	0,00011	0,15599948	0,00011

Temperatura = 30°.

tempo io minuti	cc. di KOH $\frac{A}{10}$ assorbiti	SO_2Cl_2 scomposto	$log\frac{A}{A-x}$	AC	$l\frac{A}{A-x}$	AC'
30	5,8	0,0195	0,00851501	0,00028	0,01960581	0,00027
45	7,6	0,0256	0,01123201	0,00025	0,02586170	0,00024
60	9,7	0,0327	0,01443653	0,00024	0,03324011	0,00023
120	19,7	0,0664	0,02983002	0,00025	0,06868362	0,00024

In soluzione d'idrato potassico alla temperatura di 10°.

tempo io minuti	cc. di KOH $\frac{A}{10}$ assorbiti	SO_2Cl_2 scomposto	$log\frac{A}{A-x}$	AC	$l\frac{A}{A-x}$	AC'
60	5,8	0,0195	0,00851501	0,00014	0,01960581	0,00014
120	11,3	0,0381	0,01682449	0,00014	0,03873738	0,00014
180	13,3	0,0449	0,01994668	0,00011	0,04592723	0,00011
240	19,0	0,0611	0,02873388	0,00012	0,066149798	0,00011

Dai numeri sopra esposti si può rilevare facilmente che l'andamento della reazione, come appare dalla costante AC segue la regola logaritmica dalle reazioni monomolecolari in sistemi omogenei. I valori assoluti quali risultano dalla AC' come è ben naturale seguono lo stesso andamento essendo dedotti dagli stessi valori. L' aumento di temperatura fa aumentare la velocità e gli idrati alcalini in soluzione non la modificano perchè, come si vede, abbiamo una stessa velocità sia che si adoperi l'acqua, sia che si adoperi una soluzione decinormale di idrato di potassio.

Noi crediamo questo fatto di una certa importanza perchè si sarebbe anche potuto supporre che la presenza d' alcali, il quale non è, come l' acqua in quantità tale da ritenersi grandissima rispetto a quella del cloruro di solforile, modificasse l' andamento della reazione secondo lo schema

$$SO_2Cl_2 + 4KOH = SO_4K_2 + 2ClK + 2H_2O$$

mentre invece visto che la velocità rimane la stessa bisogna am-

mettere che avvenga prima la scomposizione del cloruro di solforile per parte dell'acqua e che poscia i prodotti di scomposizione reagiscano con la potassa.

Il metodo qui da noi descritto crediamo potrà prestarsi alla soluzione di altri simili problemi e su di esso contiamo di ritornare.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Decembre 1893.

Sopra alcuni derivati dell' acido glutammico. Acidi piroglutammici e piroglutammidi;

nota di A. MENOZZI e G. APPIANI.

(*Giunta il 2 febbraro 1894*).

In una nota presentata all' Accademia dei Lincei [1] abbiamo riferito intorno a ricerche sopra alcuni derivati dell'acido glutammico, le quali conducevano ai seguenti fatti principali.

La sostanza preparata e descritta la prima volta da Habermann col nome di glutimmide, mediante ebollizione con idrato di bario dà il sale baritico dell' acido glutammico inattivo, dal quale con acido solforico si ottiene l'acido libero. Questo per semplice ricristallizzazione dall' acqua dà cristalli emiedrici di segno contrario. La stessa sostanza descritta come glutimmide per azione di acido cloridrico a caldo dà il cloridrato dell' acido glutammico inattivo, rispettivamente i cloridrati dei due stereoisomeri di segno contrario.

Trattando il prodotto ottenuto coll'eterificare l'acido glutammico a mezzo di acido cloridrico gassoso e alcool, con ammoniaca alcoolica, filtrando per separare il cloruro ammonico, saturando il filtrato con ammoniaca e lasciando in riposo, deposita una nuova sostanza isomera della precedente, da cui si distingue fra altro perchè devia il piano della luce polarizzata, e perciò da noi chiamata glutimmide attiva, per distinguerla dalla precedente inattiva.

[1] Menozzi e Appiani, " Sopra alcuni derivati dell'acido glutammico ,. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, Vol. VII, 1891, fascicolo 1°, pag. 33.

La glutimmide attiva si trasforma in acido glutammico ordinario mediante ebollizione con idrato di bario o con acido cloridrico; scaldata con ammoniaca alcoolica a 140-150° dà glutimmide inattiva.

Ora la continuazione delle nostre ricerche ci ha portati in possesso di alcune altre sostanze nuove, i cui rapporti con quelle che formano argomento di quella prima Nota e con altri derivati dell'acido glutammico, ci paiono molto interessanti.

Queste nuove ricerche ci hanno dimostrato che le sostanze descritte finora come glutimmidi, non sono glutimmidi ma piroglutammidi cioè ammidi di acidi piroglutammici; che di queste piroglutammidi, quella dapprima conosciuta, è la forma racemica di altre due stereoisomere di segno contrario da noi preparate; che la sostanza descritta come acido piroglutammico è pure la forma racemica di altri due acidi piroglutammici stereoisomeri attivi da noi scoperti; e che queste varie combinazioni corrispondono rispettivamente ai tre acidi glutammici, di cui uno l'inattivo, risulta dall'unione dei due acidi glutammici attivi, l'ordinario, destrogiro, ed il levogiro.

Vogliamo esporre le ricerche che ci hanno dimostrato i fatti ora accennati.

Acido glutammico ordinario, destrogiro, e derivati.

Acido glutammico ordinario.

Dell'acido glutammico ordinario [1] vogliamo notare solamente quelle proprietà e quelle trasformazioni che hanno interesse pei derivati che formano argomento di questa nota.

L'acido glutammico ordinario devia a destra il piano della luce polarizzata; in soluzione acquosa si ha. $[\alpha]_D = +12°,5$. Riscaldato con barite a 160-170° dà acido glutammico inattivo; riscaldato per sè perde una molecola di acqua dando acido piroglutammico. Dà un sale ammonico che col riscaldamento fornisce la sostanza descritta finora col nome di glutammide, a fianco di acido piroglutammico. Riscaldando acido glutammico con alcool assoluto in

[1] Per le nostre ricerche si siamo serviti di acido glutammico ottenuto dalla caseina del latte.

tubi chiusi a 150–180° si ha etere piroglutammico; con ammoniaca alcoolica piroglutammide.

Trattando la soluzione neutra del sale ammonico con soluzione di nitrato di argento all'ebollizione, si ottiene sale biargentico, massa bianca spugnosa.

Analisi:

Gr. 0,5152 di sostanza hanno dato gr. 0,3090 di Ag.

Teorico per $C_5H_7NO_4Ag_2$	Ag = 59,84 %
Trovato	„ 59,97 „

La soluzione di acido glutammico con carbonato di argento a caldo fornisce sale monoargentico, massa grigia.

Analisi:

Gr. 0,6650 di sostanza hanno dato gr. 0,2846 di Ag.

Teorico per $C_5H_8NO_4Ag$	Ag = 42,52 %
Trovato	„ 42,79 „

Dai due sali di argento con joduro etilico si hanno i due corrispondenti eteri mono e bietilico. Questi si possono anche ottenere per altra via, cioè facendo agire l'acido cloridrico gassoso secco sull'acido glutammico in presenza di alcool assoluto. In questo trattamento si ha di regola una miscela di cloridrati dei due eteri, e la prevalenza dell'uno o dell'altro dipende dal tempo pel quale si fa agire l'acido cloridrico e dall'operare a freddo od a caldo. Operando a caldo e facendo agire a lungo l'acido cloridrico, si ha esclusivamente cloridrato doll'etere bietilico.

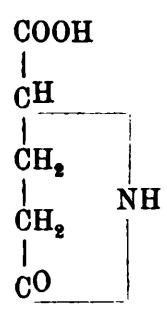
L'etere monoetilico è solubile nell'acqua, poco nell'alcool, insolubile nell'etere; si depone in squamette fusibili a 165°. Scaldato a 140-150° con ammoniaca alcoolica fornisce piroglutammide inattiva, sostanza finora descritta come glutammide, preceduta però dalla piroglutammide sinistra.

L'etere bietilico è uno sciroppo denso, solubile nell'acqua, nell'alcool e anche nell'etere. Trattato con ammoniaca alcoolica a freddo fornisce piroglutammide attiva sinistra.

I due cloridrati degli eteri mono e bietilico, si depongono in aghi lunghi setacei, igroscopici, solubilissimi nell'acqua e nell'alcool. Con ossido di argento forniscono i due eteri corrispondenti.

Tanto i due eteri quanto i due cloridrati deviano a destra la luce polarizzata.

Acido piroglutammico levogiro.

È noto che scaldando l'acido glutammico ordinario ad una temperatura di 180-190° Haitinger (1) ottenne un nuovo acido da lui chiamato acido piroglutammico. La trasformazione ha luogo per perdita di una molecola di acqua ; ed in base alla composizione ed alle sue trasformazioni al nuovo acido fu assegnata la formula seguente :

Ora c'è occorso di constatare che l'acido glutammico perde una molecola di acqua già a una temperatura inferiore ai 180°, e precisamente fra 150 e 160°, dando, in tali condizioni, un nuovo acido isomero del piroglutammico ma che si distingue da quest' ultimo, oltre che per altre proprietà, pel fatto che possiede attività ottica, deviando il piano della luce polarizzata a sinistra. All' acido diamo il nome di acido piroglutammico levogiro (2).

Abbiamo ottenuto quest'acido operando in questa maniera: acido glutammico puro fu scaldato lentamente fino a raggiungere 150°; a questa temperatura comincia a perdere dell'acqua, e mantenendo fra 150-160°, la perdita di acqua continua, la sostanza a poco a poco si fonde, ed a fusione completa la perdita corrisponde ad una molecola per una di acido glutammico. Lasciando raffreddare e poscia sciogliendo con poca acqua calda, si ottiene dapprima de-

(1) Monatshefte für Chemie, III, 228.

(2) Sopra questo acido abbiamo fatto una prima comunicazione al R. Istituto Lombardo di scienze e lettere (V. Rendiconti 1892, seduta 19 maggio).

posito di una piccola quantità dell' acido piroglutammico inattivo, e concentrando ulteriormente si ha deposizione della nuova sostanza, in cristalli bene sviluppati, che all' abito si riscontrono differenti da quelli dell'acido piroglutammico inattivo e del glutammico. La nuova sostanza l' abbiamo purificata, per ricristallizzazione dall'acqua.

Questo nuovo acido si depone dalle soluzioni acquose in grossi cristalli [1], limpidi, possedenti sapore acido pronunciato, facilmente solubili nell'acqua. Si altera verso 159° per fondere completamente a 162°.

L'analisi ci ha dimostrato che il nuovo acido ha la composizione $C_5H_7NO_3$, come il piroglutammico inattivo. Non contiene acqua di cristallizzazione.

Analisi:

Gr. 0,1722 di sostanza hanno dato gr. 0,2930 di CO_2 e gr. 0,0910 di H_2O; e gr. 0,2615 hanno dato gr. 0,02856 di azoto.

Teorico per $C_5H_7NO_3$	C %	46,51	H %	5,43	N %	10,85
Trovato	"	46,40	"	5,87	"	10,90

Quest' acido si distingue dal piroglutammico inattivo pel punto di fusione che è a 162°, mentre quello del piroglutammico inattivo è a 182°; per la maggiore solubilità nell'acqua; per la forma cristallina; e poi per l'attività ottica.

Rispetto alla solubilità 1 gr. di acido a 13° richiede gr. 2,1 di acqua, mentre l'acido piroglutammico inattivo esige a 13°,5, 19 gr. di acqua.

Il prof. E. Artini ha avuto la bontà di studiare cristallograficamente il nuovo acido. Trascriviamo quanto ci comunica in proposito.

Sistema trimetrico

$$a : b : c = 1,5034 : 1 : 1,6292$$

Forme osservate:

[100] , [001] , [310] , [101] , [011] , [012].

[1] In alcune preparazioni c'è occorso di avere deposizione di lamine. Abbiamo riconosciuto che queste risultano da una nuova combinazione fra il nuovo acido e l'acido glutammico non scomposto.

I cristalli sono limpidi incolori, allungati secondo [100]. Le forme più sviluppate sono [101] e [012]. Si osserva sfaldatura perfetta secondo [100], meno perfetta secondo [310]. Mancano facce di piramidi, e perciò non si può constatare se la sostanza sia emiedrica dissimetrica. Il piano degli assi ottici è parallelo a [010]. La bisettrice acuta, positiva, è perpendicolare a [001].

Riguardo all'attività ottica l'acido di cui sopra devia a sinistra il piano della luce polarizzata. Ecco i risultati ottenuti.

Con una soluzione acquosa di gr. 6,3596 in 50 cc. a 17° e con un tubo lungo 20 cm. abbiamo osservato al polarimetro Laurent, una deviazione di 1°,50′ a sinistra; ciò che dà:

$$[\alpha]_D = -7^0,21.$$

Abbiamo preparato il sale di argento trattando la soluzione dell' acido neutralizzata con ammoniaca, con soluzione di nitrato di argento. Si deposita in mammelloni.

Analisi:

Gr. 1,1178 di sostanza hanno dato gr. 0,5132 di Ag.

Teorico per $C_5H_6NO_3Ag$	Ag =	45,77 %
Trovato	„	45,91 „

Se si fa bollire l'acido piroglutammico levogiro con idrato di bario, e si precipita indi il bario con acido solforico si ha acido glutammico ordinario. Altrettanto si ottiene facendo bollire con acido cloridrico e indi eliminando questo.

Se si scalda a 180° dà acido piroglutammico inattivo.

Dai quali fatti si vede che l'acido piroglutammico levogiro sta, per la sua genesi, fra l'acido glutammico ordinario ed il piroglutammico inattivo. I fatti poi che verremo ora esponendo, dimostrano che fra l'acido piroglutammico attivo e quello finora descritto inattivo, vi hanno gli stessi rapporti che sono fra uno degli acidi tartarici attivi e l' acido racemico. Unendo molecola per molecola quest'acido piroglutammico levogiro col suo stereoisomero destrogiro da noi pure ottenuto, e che descriviamo più innanzi, si ottiene l'acido piroglutammico inattivo.

L'acido piroglutammico levogiro si ottiene anche facendo bollire

l' ammide corrispondente, con mezza molecola di idrato di bario per ogni molecola di ammide. Si ottiene ancora a fianco dell'ammide corrispondente, riscaldando il sale ammonico dell' acido glutammico ordinario a 150°.

Piroglutammide levogira od ammide dell'acido piroglutammico levogiro.

Questa sostanza è stata da noi descritta circa un paio d' anni fa ([1]), sotto il nome di glutimmide attiva per la sua isomeria colla sostanza preparata dall' Habermann e descritta col nome di glutimmide. I fatti che ora esporremo ci hanno fatto palese che la vera natura di essa, come anche per quella dell'Habermann è diversa da quella ammessa finora, e che ad essa spetta la denominazione soprascritta. Per brevità ometteremo di riportare i dati analitici che publicammo in quella prima Nota e soltanto vogliamo notare le sue principali proprietà e trasformazioni, alcune delle quali dimostrate solamente ora, per far risaltare i rapporti che essa ha colle altre sostanze di cui ci occupiamo nella presente, e la sua precisa natura.

Essa contiene una molecola di acqua di cristallizzazione; fonde a 165°. Riscaldata con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 140-150° dà piroglutammide inattiva (glutimmide Habermann). La stessa trasformazione la subisce la sostanza scaldata per sè verso 200°.

Fatta bollire con idrati alcalini o terralcalini in eccesso, svolge ammoniaca e dà i sali dell' acido glutammico ordinario. Scaldata con acido cloridrico dà cloridrato dell'acido glutammico ordinario.

Trattata a freddo con acido cloridrico in quantità equimolecolari dà un cloridrato che cristallizza in aghi, della formula

$$C_5H_8N_2O_2 \,.\, HCl.$$

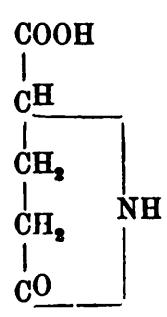
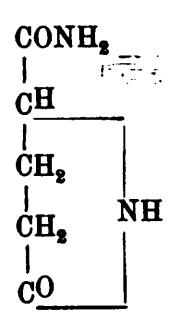
Analisi:

Gr. 0,0696 di sostanza hanno dato gr. 0,01498 di cloro.

Teorico per $C_5H_8N_2O_2 \,.\, HCl$	Cl =	21,54 %
Trovato	„	21,52 „

([1]) Menozzi e Appiani, Rendiconti dei Lincei, l. c.

Riscaldata con idrato di bario in soluzione acquosa, nel rapporto di una molecola di piroglutammide per mezza molecola soltanto di idrato di bario, svolge una molecola di ammoniaca e dà il sale baritico, dell'acido piroglutammico levogiro, dal quale sale baritico con acido solforico, si può ottenere l'acido libero.

Ammesso che l'acido piroglutammico abbia la costituzione indicata da questo schema

e tutti i fatti noti finora parlano in favore di questa struttura, le trasformazioni ora accennate stanno ad indicare che la sostanza di cui ora ci occupiamo, possiede la seguente formula di struttura

in corrispondenza alla denominazione da noi ora impiegata.

Questa piroglutammide devia a sinistra il piano della luce polarizzata. Il potere rotatorio da noi trovato è dato da

$[\alpha]_D = -40^0$ per la sostanza anidra,

$[\alpha]_D = -35^0,35$ per la sostanza con una molecola di acqua.

Anche riscaldando il sale ammonico dell'acido glutammico ordinario verso 150^0 si ha la piroglutammide descritta, a fianco del corrispondente acido.

Acido glutammico levogiro.

I rapporti fra l'acido piroglutammico e la piroglutammide attivi coll' acido piroglutammico e la piroglutammide inattivi, avendoci fatto ritenere che questi ultimi non siano che la forma racemica di isomeri fisici unibili, abbiamo cercato di preparare per l' acido glutammico levogiro dei derivati corrispondenti a quelli ottenuti dall' acido glutammico ordinario. Siamo riusciti nelle preparazioni e a confermare poi completamente le nostre previsioni. Ciò ha richiesto dapprima un certo lavoro per ottenere l'acido glutammico levogiro da cui partire.

Avendo constatato che l'acido glutammico inattivo, del quale ci occupiamo più avanti, e che può ottenersi per diverse vie, fornisce per semplice cristallizzazione dall'acqua, cristalli emiedrioi di segno contrario, tentammo di riuscire nel nostro intento sottoponendo l'acido inattivo a cristallizzazioni e indi procedendo alla separazione dei cristalli. Ma per tale via si riesce bensì allo scopo ma con un lavoro molto lungo, pochi essendo i cristalli che riescono ben decisi. Tentammo di fare coll'acido inattivo vari sali con alcaloidi, ma anche per questa via non riuscimmo ad una separazione. Siamo invece riusciti nell'intento facendo crescere il *Pennicillium glaucum* in soluzioni convenientemente preparate di acido glutammico inattivo.

Ecco succintamente il modo seguito (1) : gr. 6 circa di acido glutammico inattivo sono stati sciolti in 1000 cc. di acqua; la soluzione, neutralizzata con ammoniaca, si è introdotta in un matraccio dapprima sterilizzato; poi per ogni 3 gr. di acido glutammico impiegato si sono aggiunti 10 cc. di una soluzione salina nutriente contenente in 475 cc. le seguenti quantità di sali :

gr. 21,5 di KCl
„ 5,0 di $MgSO_4$ cristallizzato
„ 32,5 di $CaH_4(PO_4)_2$
„ 0,5 di KH_2PO_4

(1) Pel procedimento tenuto ci siamo valsi quasi completamente delle norme pubblicate dal prof. E. Schulze (Zeit. für physiol. Chem. X, 138) e di quelle che lo stesso professore ci ha comunicato in via privata. Per queste sentiamo il dovere di rendergli pubbliche grazie.

Al liquido cui fu unita la dovuta quantità di soluzione salina nutriente, si è aggiunto ancora poco acido fosforico, in modo da avere una soluzione a reazione acida ben decisa. Il liquido così preparato è stato sterilizzato, e in esso è stato seminato il *Pennicillium* prendendolo da colture pure [1]. Lo stesso sviluppo della muffa ha proceduto con rapidità maggiore o minore a seconda della temperatura; in media si è lasciata vegetare da 3 a 4 settimane. Il liquido poco alla volta diviene neutro e indi alcalino. Una buona parte dell' acido glutammico impiegato è distrutta dalla muffa ed in alcuni casi di vegetazione molto rapida, non abbiamo ottenuto dopo che pochissimo prodotto, essendo quasi tutta la sostanza stata distrutta.

Per ottenere l' acido glutammico levogiro, il liquido in cui è cresciuta la muffa si è filtrato, poi si è trattato con idrato di bario per separare gli acidi solforico e fosforico, e si è mantenuto a bagno maria per scacciare l' ammoniaca; indi si è precipitato esattamente il bario in eccesso con acido solforico, e il liquido si è trattato con idrossido di rame umido. La soluzione bleu ottenuta, separata dall'eccesso dell' ossido di rame, e concentrata, ha depositato il sale di rame dell' amminoacido. Questo sale di rame raccolto, lavato con acqua e scomposto con idrogeno solforato ha dato un liquido dal quale per concentrazione si è ottenuto deposito di acido glutammico levogiro.

L'acido glutammico levogiro, per abito e per modo di separarsi, si comporta come l'acido glutammico ordinario destrogiro.

Analisi:

Gr. 0,2998 di sostanza hanno dato gr. 0,02835 di azoto.

Teorico per $C_5H_9NO_4$	N = 9,52 %
Trovato	„ 9,46 „

Presenta, una volta puro, il medesimo grado di solubilità, il medesimo punto di fusione dell' acido destrogiro. Soltanto si distingue cristallograficamente presentando la faccia emidrieca in

[1] Tatto il lavoro richiesto per la coltura del *Pennicillium* è stato eseguito dal dottor Luigi de Martini, direttore della sezione bacteriologica presso il laboratorio municipale di Milano. Gli attestiamo pubblicamente vivissime grazie.

senso opposto a quello dell'acido ordinario, e poi dal suo comportamento alla luce polarizzata, deviando a sinistra.

Ecco i risultati delle nostre osservazioni. Una soluzione acquosa al 4 %, con tubi lunghi 20 cm. alla temperatura di 26° ha dato una deviazione di $-1^{0},2'$; una soluzione acquosa al 2 % nelle stesse condizioni ha dato una deviazione di $-0^{0},31'$, da cui :

$$[\alpha]_D = -12^{0},9$$

gr. 1,0726 di acido con gr. 0,2663 di HCl, sciolti in 20 cc., a 26° hanno dato una deviazione a sinistra di $3^{0},10'$; da cui si ha :

per l'acido come cloridrato $[\alpha]_D = -29^{0},52$

pel cloridrato $[\alpha]_D = -23^{0},63$

Confrontando questi dati con quelli da noi ottenuti per l' acido destrogiro, (l'acido destrogiro in soluzione acquosa ad esempio ha un potere rotatorio dato da $[\alpha]_D = +12^{0},5$) non rimane dubbio alcuno sulla natura dell'acido sinistro da noi ottenuto.

Vogliamo notare ancora che, mentre l'acido glutammico ordinario ha un sapore particolare *sui generis*, l' acido levogiro non ha quasi alcun sapore. Non è fatto nuovo questo della differenza di sapore fra due stereoisomeri. L'asparagina ordinaria non possiede sapore dolce, mentre lo possiede l'asparagina destrorsa.

Piroglutammide destrogira o ammide dell'acido piroglutammico destrogiro.

Abbimo ottenuto questa sostanza nel modo identico a quello seguito per ottenere la piroglutammide levogira, eterificando cioè l'acido glutammico levogiro con alcool assoluto e acido cloridrico gassoso, e scaldando a b. m. Il prodotto dell'eterificazione lo abbiamo liberato dall'eccesso di acido cloridrico, e indi trattato con ammoniaca alcoolica, filtrato per separare il cloruro ammonico ed il liquido saturato con ammoniaca secca. Dopo qualche tempo deposita una sostanza cristallizzata in lunghi aghi riuniti a fiocchi,

ed avente tutto l'abito della piroglutammide sinistra di cui ci siamo occupati sopra. Il prodotto fa ricristallizzato da alcool.

La sostanza contiene una molecola di acqua di cristallizzazione, come il corrispondente derivato dell' acido glutammico ordinario; una volta secca fonde anch'essa a 165°. L'acqua di cristallizzazione si elimina lentamente mantenendo su acido solforico, rapidamente scaldando a 100°.

Analisi :

Gr. 0,1824 di sostanza hanno perduto gr. 0,0224 di H_2O.

Teorico per $C_5H_8N_2O_2 . H_2O$	H_2O=12,32 %	
Trovato	„ 12,28 „	

La sostanza devia a destra il piano della luce polarizzata.

Gr. 0,9422 di sostanza con 1 molecola d'acqua, pari a gr. 0,8274 di sostanza anidra, sciolti in 25 cc. hanno dato in tubi lunghi 20 cm. alla temperatura di 26° una deviazione di $+ 2^{\circ},44$, ciò che corrisponde, per la sostanza anidra, ad un potere rotatorio espresso da

$$[\alpha]_D = +41^{\circ},29$$

e per la sostanza con 1 molecola di acqua di cristallizzazione, dà

$$[\alpha]_D = + 36^{\circ},22$$

Il dato che possediamo pel derivato corrispondente dell' acido glutammico destrogiro è

$$[\alpha]_D = - 40^{\circ}$$

per la sostanza anidra, e

$$[\alpha]_D = -35^{\circ},35$$

per la sostanza idrata; ma tenuto conto delle condizioni differenti

di temperatura per le sue osservazioni e della piccola quantità di sostanza impiegata nell'ultimo caso, si comprende esservi fra i due dati abbastanza approssimazione per ammettere che si tratta realmente di due isomeri fisici corrispondenti. La qual cosa risulta poi dimostrata dal fatto che unendo a quantità eguali queste piroglutammide destra coll'altra levogira, precedentemente descritta, si ottiene piroglutammide inattiva, o glutinimide di Habermann.

Se la piroglutammide destra si scalda con idrato di bario molecola per molecola, svolge ammoniaca e fornisce il sale di bario dell'acido glutammico levogiro; ma scaldando con mezza molecola di idrato di bario per ogni molecola di piroglutammide, si ha svolgimento di una molecola di ammoniaca, ed il sale di bario di un acido piroglutammico identico chimicamente a quello levogiro descritto precedentemente, solamente che devia in senso opposto il piano della luce polarizzata.

Analisi :

Gr. 0,7545 di sostanza idrata hanno svolto gr. 0,0867 di NH_3.

Teorico per $C_5H_8N_2O_2 . H_2O$	$NH_3 =$	11,64 %
Trovato	„	14,49 „

Acido piroglutammico destrogiro.

Come si è detto or ora facendo bollire la piroglutammide destrogira con mezza molecola di idrato di bario, si ha il sale baritico dell'acido piroglutammico destrogiro. Dal sale baritico, precipitando esattamente il bario con acido solforico, si ha l' acido libero.

L'abito, le proprietà di questo acido, corrispondono perfettamente a quelle dell' acido piroglutammico sinistro. Come questo fonde a 162°, si distingue da esso perchè devia a destra il piano della luce polarizzata.

Gr. 0,6667 di sostanza sciolti in 25 cc. in tubi lunghi 20 cm. alla temperatura di 25° hanno dato una deviazione di 0°,28′, ciò che corrisponde a

$$[\alpha]_D = + 7^0 .$$

Scaldando l'acido piroglutammico destrogiro per sè a 180°, abbiamo ottenuto acido piroglutammico inattivo fondente a 182°. Mescolandolo a quantità eguali con acido piroglutammico levogiro abbiamo pure ottenuto acido piroglutammico inattivo.

Acido glutammico inattivo e derivati.

Acido glutammico inattivo.

L' acido glutammico inattivo si può ottenere per diverse vie, alcune delle quali sono già note, altre sono state trovate ultimamente da noi.

Scaldando acido glutammico ordinario con soluzione di idrato di bario, per 5-6 ore ad una temperatura di 160-170°, poi eliminando esattamente il bario con acido solforico, e concentrando opportunamente il liquido, si ottiene acido glutammico inattivo.

Scaldando piroglutammide inattiva con idrato di bario, molecola per molecola, si ha svolgimento di ammoniaca ed il sale baritico dell'acido glutammico inattivo, dal quale si può avere l' acido libero [1].

Scaldando piroglutammide inattiva con acido cloridrico si ha cloruro ammonico e cleridrato glutammico. In parte però quest'ultimo si separa nei due cloridrati degli acidi attivi [2].

Scaldando l' acido piroglutammico inattivo con acido cloridrico, abbiamo avuto il cloridrato dell'acido glutammico inattivo.

Ottenuto per una qualunque delle indicate vie l'acido ha sempre i medesimi caratteri. Si separa nelle prime cristallizzazioni sotto forma di sferette bianche opache; ma ricristallizzandolo dall'acqua, fornisce poco alla volta cristalli tetraedrici insieme a sferette, poi soltanto cristalli limpidi tetraedrici. Mentre si verificano questi cambiamenti la solubilità diminuisce fino a portarsi a 61 parti di acqua per 1 parte di sestauza.

Nelle ricristallizzazioni esso si separa poco a poco nei due acidi attivi di segno contrario, perchè fra i cristalli si possono scegliere

(1) Menozzi e Appiani, Rendiconti Accademia dei Lincei, l. c.
(2) Menozzi e Appiani „ „ „ „ „

alcani dell'acido glutammico ordinario ed altri dell' acido glutammico levogiro. Se non che, come si è osservato trattando della preparazione dell'acido levogiro, la separazione per tale via riesce assai lunga e laboriosa.

Salvo l'inattività ottica e la maggiore solubilità nell'acqua, l'acido glutammico inattivo ha tutto il comportamento dell' acido glutammico ordinario, dando derivati corrispondenti.

Scaldato a 150-160°, cioè alla temperatura a cui l'acido glutammico ordinario fornisce acido piroglutammico levogiro, esso dà acido piroglntammico inattivo.

Eterificando l'acido glutammico inattivo con alcool e acido cloridrico secco, trattando poscia con ammoniaca alcoolica, filtrando e saturando il liquido con ammoniaca secca, si ottiene deposizione di piroglutammide inattiva.

Se in una soluzione convenientemente preparata di acido glutammico inattivo, contenente le sostanze volute per lo sviluppo del *pennicillium glaucum*, si fa crescere questa muffa, si ottiene, come risulta da quanto è esposto sopra, acido glutammico levogiro; l'acido glutammico destrogiro che insieme al levogiro forma l'inattivo, è dapprima consumato dalla muffa.

L'etere monoetilico dell' acido glutammico inattivo, ha il medesimo aspetto di quello dell' acido glutammico ordinario, ma fondo più alto, cioè verso 185°.

Analisi :

Gr. 0,2690 di sostanza hanno dato gr. 0,4706 di CO_2 e gr. 0,1515 di H_2O; e gr. 0,3316 di sostanza hanno dato gr. 0,0263 di N.

Teorico per $C_7H_{13}NO_4$	C °/₀ 48,00	H °/₀ 7,43	N °/₀ 8,00
Trovato	„ 47,68	„ 7,50	„ 7,97

Piroglutammide inattiva od ammide

dell'acido piroglutammico inattivo.

È la sostanza descritta come glutimmide, ottenuta la prima volta da Habermann, e per la quale adottiamo la denominazione sopra citata dopo conosciuti i rapporti che essa ha coll'acido piroglutammico inattivo.

Può ottenersi in vari modi, e cioè:

1° Scaldando il sale ammonico dell'acido glutammico a 180-190°, come ha fatto per la prima volta Habermann, nel qual caso essa si ottiene a fianco di acido piroglutammico (1). Habermann è partito dal sale ammonico dell'acido glutammico ordinario, ma il sale di uno qualunque dei tre acidi glutammici, fornisce egualmente il prodotto.

2° Scaldando l' etere monoetilico dell' acido glutammico con ammoniaca alcoolica a 140-150° (2). Anche in questo caso l' etere di uno qualunque degli acidi glutammici si comporta egualmente.

3° Eterificando l'acido glutammico inattivo o l'acido piroglutammico inattivo con alcool e acido cloridrico secco, a caldo, trattando il prodotto ottenuto, dopo averlo liberato dall'eccesso di acido cloridrico, con ammoniaca alcoolica, filtrando per separare il cloruro ammonico e saturando il filtrato con ammoniaca; si ha a freddo deposizione di piroglutammide inattiva.

4° Scaldando il sale ammonico di uno qualunque degli acidi piroglutammici a 180-190°.

5° Trattando l' etere piroglutammico inattivo con ammoniaca alcoolica, si ha già a freddo piroglutammide inattiva.

6° Scaldando una delle piroglutammidi attive con ammoniaca alcoolica a 140-150°, oppure per sè a 180-190°.

7° Infine unendo, come abbiamo trovato ora, a quantità eguali le due piroglutammidi attive di segno contrario.

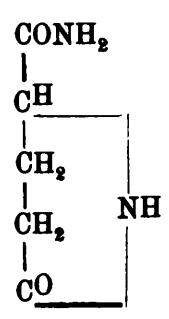
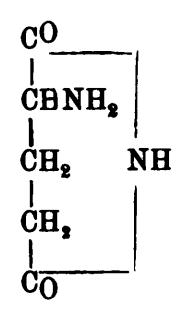
Ottenuta per una qualunque delle vie indicate ha sempre i medesimi caratteri, i principali dei quali sono stati accennati da noi in una precedente comunicazione. Cristallizza anidra, fonde a 214°; è inattiva sulla luce polarizzata. Unita all' acido cloridrico, molecola per molecola, dà il cloridrato, cristallizzato in aghi.

Scaldata con acido cloridrico, dà il cloridrato dell'acido glutammico inattivo, che si separa in parte nei due cloridrati dei due acidi attivi. Scaldata con idrato baritico, molecola per molecola, svolge una molecola di ammoniaca, e dà il sale baritico dell'acido glutammico inattivo; scaldata con una quantità minore di idrato, e precisamente con mezza molecola di idrato per ogni molecola

(1) Liebig's Annalen **179**, 248.
(2) » » » »

di piroglutammide, svolge una molecola di ammoniaca e fornisce il sale di bario dell' acido piroglutammico inattivo dal quale sale si può avere l'acido libero.

Scaldata con ammoniaca alcoolica a 180° non si altera; con ammoniaca acquosa a 180° dà il sale ammonico dell' acido piroglutammico.

Questi fatti permettono di stabilire per la sostanza in discorso la seguente formola di struttura:

escludendo l'altra proposta da Habermann, e cioè:

formola che rappresenta la glutimmide.

Acido piroglutammico inattivo.

Quest'acido, com'è noto, è stato ottenuto da Haitinger [1] scaldando l'acido glutammico ordinario a 180-190°. Di esso sono note le principali proprietà. È acido monobasico, fonde a 182°. Aggiungiamo ora i fatti da noi trovati.

(1) Monatshefte für Chemie, III, 228.

Il sale d'argento ottenuto col neutralizzare la soluzione dell'acido con ammoniaca e trattando con soluzione di nitrato d' argento, è una massa bianca cristallina.

Analisi :

Gr. 0,4202 di sostanza hanno dato gr. 0,1924 di Ag.

Teorico per $C_5H_6NO_2Ag$	Ag = 45,77 %
trovato	„ 45,80 „

Tanto la soluzione acquosa dell'acido, come quella dei sali, sono inattive sulla luce polarizzata.

Oltre che per la via indicata si può ottenere con uno qualunque dei seguenti procedimenti.

Scaldando l'ammide corrispondente con mezza molecola di barite per ogni molecola di sostanza.

Scaldando a 180° uno qualunque degli acidi glutammici.

Scaldando a 180° uno dei due acidi piroglutammici attivi.

Si ottiene a fianco dell'ammide corrispondente scaldando a 180-190° il sale ammonico di uno dei tre acidi glutammici.

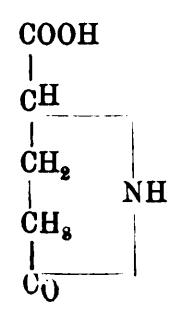
Infine si ottiene unendo a molecole uguali i due acidi piroglutammioi attivi.

Esso è suscettibile delle seguenti trasformazioni : Scaldato con idrato di bario, molecola per molecola, dà il sale baritico dell'acido glutammico inattivo.

Con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi dà piroglutammide inattiva.

Scaldato con acqua in tubi chiusi non si altera anche ad una temperatura di 190°.

Eterificando con alcool e acido cloridrico dà gli eteri dell' acido glutammico inattivo.

Tutti i fatti noti circa questa sostanza parlano in favore della formola di struttura ammessa da Haitinger, cioè :

Alcune considerazioni generali sulle trasformazioni delle sostanze descritte e sulla loro costituzione.

Tutti i fatti conosciuti finora conducono a stabilire che l' acido glutammico è acido α-amminoglutarico, rappresentabile dalla formola

Nel riscaldamento dell'acido glutammico si elimina una molecola d'acqua. Questa molecola d'acqua si perde coll'idrossile del gruppo carbossilico che è più lontano dal gruppo NH_2 e con un atomo di idrogeno del gruppo medesimo NH_2, in modo che la condensazione avviene fra due atomi di carbonio che si trovano nella posizione 1-4. Ciò si è autorizzati ad ammettere per quanto si verifica in casi consimili, ad esempio nella formazione dei lattoni dai γ-ossiacidi, nei quali l'ossidrile alcoolico è nella posizione γ rispetto al carbossibile, e dal comportamento dell'acido piroglutammico risultante, comportamento che conduce alla formola di struttura soprascritta.

L'anello che si riscontra nei piroderivati dell' acido glutammico è abbastanza stabile; si apre per riscaldamento con barite, come avviene nei lattoni e per riscaldamento con acqua soltanto o con acqua e ammoniaca, anche a 180-190°. L'acido piroglutammico e la piroglutammide possono essere scaldati a questa temperatura con acqua senza dare acido glutammico.

Considerando la facilità con cui si perde una molecola di acqua dall' acido glutammico, e dal sale ammonico dello stesso acido, e tenendo conto delle trasformazioni accennate in questa Nota, si arriva a dedurre che il sale monoammonico e l'etere monoetilico,

dei quali è più sopra parola, devono avere rispettivamente questa costituzione :

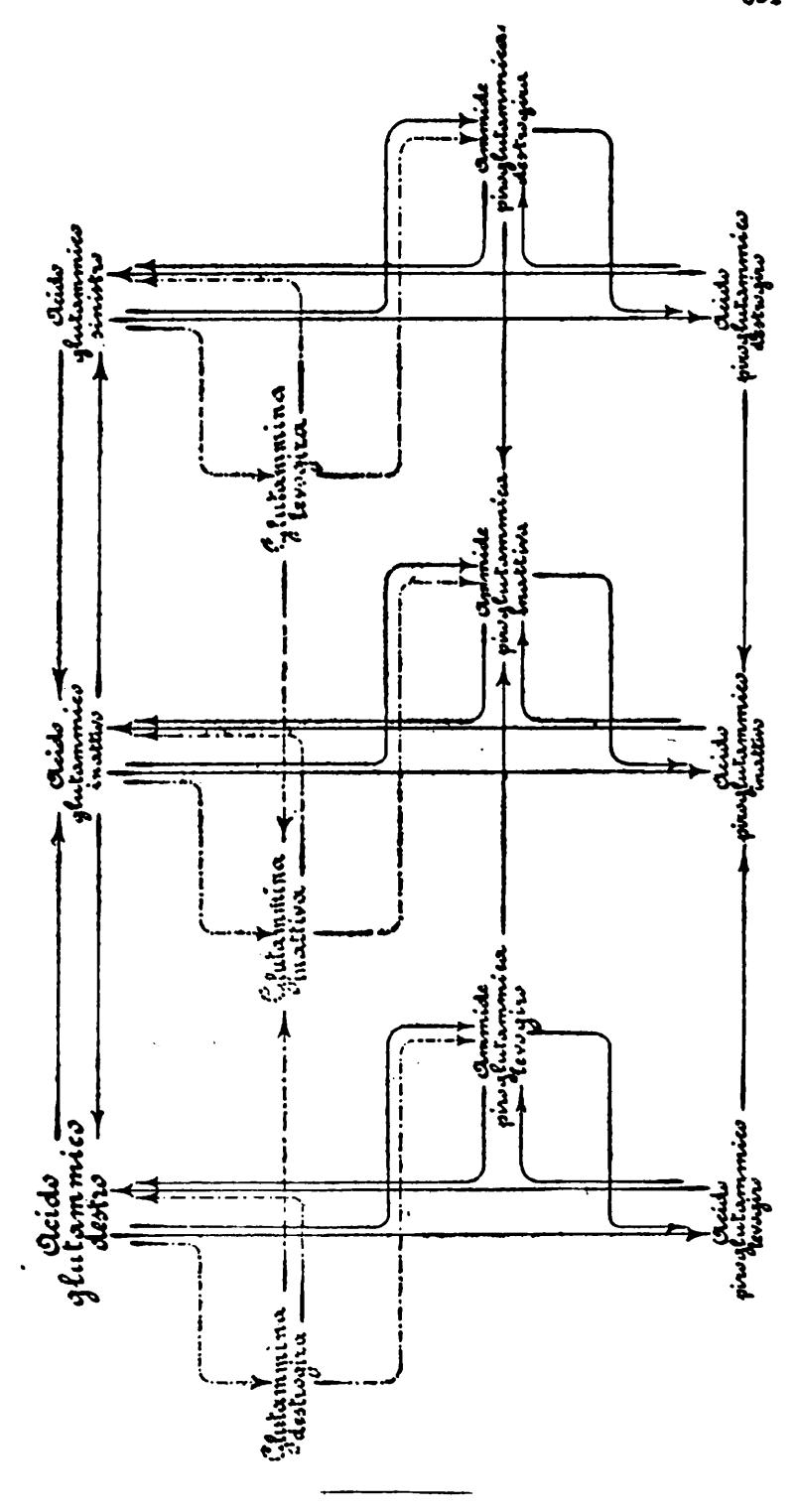
$$
\begin{array}{ll}
COOH \cdot NH_2 & COOC_2H_5 \\
| & | \\
CHNH_2 & CHNH_2 \\
| & | \\
CH_2 & CH_2 \\
| & | \\
CH_2 & CH_2 \\
| & | \\
COOH & COOH
\end{array}
$$

Quando il prodotto dell'eterificazione dell'acido glutammico con acido cloridrico secco e alcool, prodotto che, come si è detto, è d' ordinario una miscela dei cloridrati dei due eteri mono- e bi-, si tratta con ammoniaca alcoolica, si ha deposizione di cloruro ammonico, e poi dopo qualche tempo separazione di piroglutammide. Circa la genesi di questa sostanza si deve ammettere che essa provenga dall' etere bietilico, in seguito a scomposizione del cloridrato con ammoniaca, si formi prima o l'etere piroglutammico o l'ammide completa dell'acido glutammico, la quale poi per perdita di una molecola di ammoniaca dà piroglutammide, come indica quest'equazione :

$$
\begin{array}{l}
CONH_2 \\
| \\
CHNH_2 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CONH_2
\end{array}
= NH_3 +
\begin{array}{l}
CONH_2 \\
| \\
CH \text{———} \\
| \\
CH_2 \quad\quad NH \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CO \text{———}
\end{array}
$$

avvenendo anche qui la condensazione fra i due atomi di carbonio che sono nella posizione 1-4. Che sia l' etere bietilico e non il mono la sostanza che in quelle condizioni dà piroglutammide, è dimostrato dal fatto che l' etere bietilico per sè con ammoniaca alcoolica fornisce già a freddo piroglutammide, mentre l'etere mo-

noetilico non la fornisce. Che poi la piroglutammide sia preceduta da un' altra sostanza, e probabilmente dalla triammide, lo deduciamo da questo fatto, che trattando il prodotto dell'eterificazione dell' acido ordinario, miscela di cloridrati degli eteri, con ammoniaca alcoolica e separando il cloruro ammonico si ha un liquido che devia a destra come gli eteri ed i cloridrati (nel qual senso, secondo le idee di Guye, dovrebbe deviare anche la triammide), e dopo qualche tempo si ha la separazione della piroglutammide attiva levogira, che devia a sinistra anche in soluzione ammoniacale.

Chiudiamo il nostro lavoro col presentare un diagramma indicante le principali sostanze contemplate in questa nota, le trasformazioni più importanti ed i rapporti che passano fra le medesime. Oltre le sostanze descritte in questa Nota, abbiamo indicate, con caratteri punteggiati, anche tre glutammine, di cui una sola è conosciuta finora; come con caratteri punteggiati si sono indicate le trasformazioni più probabili di cui quelle tre glutammine saranno suscettibili. Tutte le sostanze invece i cui nomi sono scritti a caratteri interi, sono studiate e descritte in questa Nota, e tutte le linee intere di passaggio dall' uno all' altro prodotto presentano trasformazioni realizzate.

Sulla reazione di Anderson;

di ALFONSO COSSA.

(*Giunta il 26 febbraro 1894*).

È noto che i chimici, adottando una proposta di Oechsner de Coninck ([1]), designano col nome di reazione di Anderson la proprietà dei cioroplatinati delle basi piridiche corrispondenti alla formola generale: $(C_nH_{2n-5}NHCl)_2PtCl_4$ di eliminare per l'azione dell'acqua alla temperatura dell' ebollizione due molecole di acido cloridrico trasformandosi in un cloruro di una base platinopiridica della forma:

$$Cl_2Pt(C_nH_{2n-5}N)_2Cl_2$$

Continuando negli studî già da qualche anno intrapresi sulle combinazioni basiche del platino, mi è venuta l' idea di indagare se la reazione di Anderson si verifica anche nel cloroplatinito di piridina, e si potesse per conseguenza attribuire a questa importante reazione un carattere di maggiore generalità. Con tale intento ho eseguito una serie di ricerche delle quali indico in questa Nota i più importanti risultati finora ottenuti ([2]).

1° Si può ottenere il cloroplatinito di piridina, finora non conosciuto, raffreddando in una miscela di ghiaccio e sale un miscuglio di una soluzione concentrata di cloroplatinito potassico (una molecola) con un eccesso (due molecole) di una soluzione parimenti concentrata di cloruro di piridina leggermente acida. Si comprime fortemente la massa cristallina che si depone, e si lava ripetutamente con alcool. Si ottiene così il cloroplatinito di piridina puro. Questo sale è anidro; solubilissimo nell'acqua, ma non igroscopico; è affatto insolubile nell'alcool. Cristallizza in prismi monoclini, che si estinguono nella luce polarizzata quando lo spigolo più pronunciato del prisma forma colle sezioni dei nicol un angolo di circa

([1]) Bull. de la Soc. chim. de Paris, T. XL (1883), pag. 271.

([2]) La descrizione particolareggiata di queste ricerche formerà argomento di una Memoria che pubblicherò negli Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino.

23°. Questi cristalli sono distintamente pleocroici e le vibrazioni parallele all'asse principale del nicol polarizzatore sono di un color rosa molto sbiadito, mentre appaiono di color rosa intenso in una direzione normale alla precedente.

2° La soluzione acquosa di cloroplatinito di piridina per la ebollizione sufficientemente protratta, si decompone, eliminando due molecole di acido cloridrico, e deponendo una materia di colore giallo, pesante, microcristallina, insolubile, che presenta una composizione corrispondente alla formola : $Pt(C_5H_5N)_2Cl_2$, e che potrebbe denominarsi : *composto platinoso di Anderson*, ma che è identica per le sue proprietà al cloruro di platososemidipiridina; come il composto platinico dell'Anderson può ritenersi analogamente identico al cloruro di platinosemidipiridina. — Quando l'ebollizione non ha una durata sufficiente per la decomposizione completa, oltre alla formazione del composto platinoso dell'Anderson, si depone dalla soluzione filtrata un'altra sostanza ben cristallizzata in prismi di colore giallo, che, analizzata, presenta una composizioue corrispondente a quella del sale doppio:

$$Pt(C_5H_5N)_2Cl_2\ ,\ (PtC_5H_5NHCl)_2PtCl_2$$

Pertando il cloroplatinito di piridina si comporta in un modo affatto analogo a quello che fu osservato per la prima volta da Anderson nel cloroplatinato della stessa base.

3° Il cloroplatinito di piridina esposto alla temperatura di 130° in una stufa ad aria, perde il peso di una quantità esattamente corrispondente a due molecole di acido cloridrico per ogni molecola del sale impiegato; e si trasmuta in una polvere di color giallc che analizzata presenta la stessa composizione del composto platinoso di Anderson. Anche qui si manifesta perfetta l'analogia col cioroplatinato di piridina, il quale, come fu recentemente osservato dal prof. Balbiano, per l'azione di una temperatura compresa tra 150-180° si trasforma integralmente nel composto platinico di Anderson (1).

4° La soluzione acquosa di cloroplatinito di piridina lasciata

(1) " Sopra i composti plato-pirrazolici ". Nota seconda. Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. I, fasc. 11. Adunanza del 4 dicembre 1892.

a sè alla temperatura ordinaria, si decompone gradatamente deponendo una miscela del composto platinoso di Anderson e del sale doppio

$$Pt(C_5H_5N)Cl_2(C_5H_5NHCl)_2PtCl_2\ ,$$

e mettendo in libertà dell'acido cloridrico.

Ho trovato che anche la soluzione del cloroplatinato di piridina puro, cioè non contenente acido cloridrico libero, si disassocia col tempo alla temperatura ordinaria. In una esperienza quantitativa fatta con due grammi di cloroplatinato di piridina sciolti in 150 centimetri cubici di acqua, la decomposizione era completa dopo quarantacinque giorni. Dosando la quantità di acido cloridrico che si rende libero, si vede che questa va progredendo, però con una velocità sempre minore, fiuo a raggiungere un limite che corrisponde assai approssimativamente alla quantità d' acido cloridrico indicato dalla teoria. Tale risultato è controllato dalla determinazione della quantità del composto platinioo di Anderson che va gradatamente deponendosi. Dopo il tempo indicato il liquido era affatto scolorito, ed evaporato a secchezza lasciava appena traccie di residuo.

5° Le acque madri della preparazione del cloroplatinito di piridina abbandonate a sè alla ordinaria temperatura, depongono dopo molto tempo una piccola quantità del composto platinoso di Anderson, ed in dose molto maggiore il sale doppio già più volte accennato.

Il composto platinoso di Anderson è in cristalli minutissimi che esaminati al microscopio risultano costituiti da lamine rombiche di colore giallo pallido il di cui angolo acuto misura circa 65°. Il sale doppio invece si depone in cristalli macroscopici che raggiungono alle volte la lunghezza di due centimetri. Sono prismi ortotomi di coloro giallo aranciato e che non presentano un sensibile pleocroismo.

La soluzione acquosa di questi cristalli per l' ebollizione anche di breve durata, si scompone producendo per ogni molecola di sale doppio disciolto due molecole del composto platinoso di Anderson e due molecole di acido cloridrico.

6° Il composto platinoso di Anderson trattato per un tempo sufficiente a bagno maria con acqua regia diluita assorbe una quan-

tità di cloro eguale a quella che contiene, e si trasforma integralmente nel corrispondente composto platinico, come venne dimostrato dalle analisi fattene. Eguale risultato, ma meno agevolmente si può raggiungere trattando il composto platinoso con permanganato potassico ed acido cloridrico diluito, oppure per l'azione diretta e moderata del cloro sul composto platinoso sospeso nell'acqua.

7°. Qualunque sia il modo col quale è preparato (ebollizione della soluzione acquosa o riscaldamento a 130° del cloroplatinito di piridina) il composto platinoso di Anderson presenta sempre gli stessi caratteri. Esso è una materia di color giallo citrino a struttura cristallina; quasi insolubile nell'acqua fredda, poco solubile a caldo ed affatto insolubile nell'alcool.

Il composto platinoso di Anderson è identico per tutte le sue proprietà col cloruro di platososemidipiridina, che venne già ottenuto da Jörgensen [1] facendo agire due molecole di piridina sopra una molecola di cloroplatinito potassico in soluzione acquosa. Si può avere una prova convicente di questa identità nell'eguaglianza perfetta della forma cristallina da me riscontrata nei cloroplatiniti complessi corrispondenti alla formola:

$$Pt\begin{bmatrix} p \cdot p \\ a \, . \, a \end{bmatrix}PtCl_2 \quad (^2)$$

ottenuti trattando nello stesso modo, cioè prima con ammoniaca, e poi con cloroplatinito potassico, tanto il composto platinoso di Anderson, quanto il cloruro di platososemidipiridina preparato direttamente per l'azione della piridina sia a freddo, sia a caldo sopra una soluzione di cloroplatinito potassico. — Per analogia è permesso di ritenere che anche il composto platinico dell'Anderson debba essere riferito al cloruro di cloroplatinosemidipiridina:

$$\begin{array}{l} Cl_2 = Pt{-}p{-}p{-}Cl \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\quad\; Cl \end{array}$$

[1] " Zur Constitution der Platinbasen ". Journ. für prakt. Chemie, voi. XXXIII (1886), pag. 504.

[2] In questa formola *p* ed *a* indicano rispettivamente una molecola di piridina e di ammoniaca.

e non al suo isomero cloruro di platinopiridina

$$Cl_2 = Pt{-p-Cl \atop -p-Cl}$$

8° L' asserzione di Anderson [1], ripetuta ancora nei trattati di chimica, che trattando il cloruro di platinosemidipiridina con un eccesso di piridina si ottiene un cloruro di platosopiridina, corrispondente al cloruro di platosammina (cloruro della seconda base del Reiset) è inesatta. In questo caso il corpo che si ottiene è molto probabilmente un composto diplatinoso, cioè appartenente alla serie non ancora bene studiata delle basi del platino contenenti in ogni molecola due atomi di questo metallo.

Azione dell' etilenediammina sopra alcuni acidi bicarbossilici;

nota di F. ANDERLINI.

(*Giunta il 30 aprile 1894*).

Nella Nota in cui ho descritto l' azione della etilenediammina sopra le anidridi di acidi bicarbossilici ho fatto un cenno intorno ad un lavoro di A. Mason [2], eseguito fin dal 1887, sull' azione dell'etilenediammina sull'acido succinico, dove è descritto un prodotto di addizione di questi due corpi ed un prodotto di condensazione.

Lo studio, da me intrapreso sulle anidridri, mi condusse per necessità di cose a darvi maggior espansione coll' iniziare sopra altri acidi bicarbossilici delle analoghe esperienze che, come era da attendersi, collimano nei risultati con una parte di quello del Mason, salvo che modificai il metodo di preparazione che permette di ottenere dei prodotti purissimi assai rapidamente. Nel presente scritto mi limito a dare la descrizione dei prodotti di addizione di alcuni acidi coll'etilenediammina non per altro scopo che di pren-

(1) Ann. de Chim. et de Phys. 3e série, t. **45**, (1885), pag. 366.

(2) Chem. Soc. **28**, pag. 10.

dere data, riserbandomi di riferire ad altro tempo sui prodotti di condensazione che si ottengono, perchè, oltre al richiedere un tale studio un tempo considerevole, rende più penoso il lavoro la circostanza che la etilenediammina ha un prezzo commerciale elevato, e si deve quindi restringere a piccole proporzioni le quantità da impiegarsi per ogni saggio.

Per quanto riguarda la natura dei prodotti di addizione che si ottengono, non vi ha dubbio che non si tratti di veri sali, perchè bastauo gli acidi minerali diluiti per decomporli e mettere in libertà l'acido organico con formazione del sale ad acido inorganico della base, come lo provarono le esperienze dirette.

Tutti i composti più avanti descritti furono ottenuti mescolando le soluzioni in alcole assoluto delle quantità molecolari degli acidi coll'etilenediammina; si formano in tutti i casi, con sensibile sviluppo di calore, dei precipitati poco o punto ridisolubili nell'alcole freddo, insolubili tutti nel benzolo e nell'etere, solubilissimi nell'acqua invece, dalla quale, se la soluzione è sufficientemente concentrata, per lo più vengono precipitati dall'alcole assoluto. Tutti, scaldati in tubo capillare, si fondono con decomposizione.

Succinato di etilenediammina.

Fu preparato questo composto da Mason [1] facendo reagire i due componenti, acido e base, in soluzione acquosa e cristallizzando da questa il sale. Io ottenni lo stesso composto, mescolando invece le soluzioni alcooliche, sotto forma di un precipitato bianco, voluminoso, che si separò dal liquido immediatamente; il quale raccolto su di un filtro, lavato con alcole assoluto e da questo liberato in massima parte venne sciolto nell'acqua e riprecipitato con alcole assoluto in forte eccesso e di nuovo raccolto su filtro, lavato e seccato nel vuoto sull'acido solforico. In tali condizioni ottenni una massa formata di cristalli microscopici, bianchissima, leggera e friabile. Siccome presentava un punto di fusione più elevato (195° con decomposizione) del corpo preparato dal Mason poteva esservi dubbio sulla identità dei due prodotti, però i cristalli di aspetto

(1) Lavoro citato.

prismatico, ottenuti dalla soluzione acquosa, e l'analisi tolgono ogni dubbio intorno all'identità.

Infatti :

0,1676 gr. di sostanza diedero 0,2468 gr. di CO^2 e 0,1182 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^2H^4(CO^2H)^2 . (H^2N)^2C^2H^4$
C	40,16	40,44
H	7,83	7,87

La differenza nel punto di fusione ritengo si possa spiegare riflettendo che qui trattasi di sostanza decomponibile al punto di fusione, per cui difficilmente più osservazioni sono concordanti, perchè il punto di fusione dipende in simili casi anche dalla rapidità del riscaldamento; inoltre si può ammettere che i cristalli ottenuti da una soluzione acquosa possono trattenere un po' di acqua interposta che ne abbassa il punto di fusione.

Malato di etilenediammina.

Quando si mescolano le soluzioni alcooliche piuttosto concentrate dell' acido malico e di etilenediammina si separa un precipitato oleoso che rende lattiginoso il liquido, ma dopo qualche tempo si formano dei cristalli minuti ed il liquido chiarisce. La sostanza solida venne raccolta dopo circa 12 ore di riposo, lavata con alcole assoluto contenente etere e finalmente sciolta nell' alcole a caldo. Pel raffreddamento si separarono dei cristalli minutissimi che seccati nel vuoto accanto all' acido solforico, vennero sottoposti all'analisi, i cui numeri concordano colla formola :

$$C^2H^3(OH(CO^2H)^2 . (NH^2)^2C^2H^4$$

0,2136 gr. di sostanza diedero 0,2900 gr. di CO^2 e 0,1394 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H^{14}O^5N^2$
C	37,02	37,11
H	7,25	7,21

Il malato di etilenediammina è quasi insolubile nell'alcole assoluto freddo, più solubile a caldo dal quale cristallizza in piccali cristallini scolorati che fondono decomponendosi a 198°. È insolubile nell'etere e nel benzolo.

Fumarato di etilenediammina.

Le soluzioni dell'acido fumarico e dell'etilenediammina in questo caso furono piuttosto diluite (1,16 gr. di acido; 0,60 gr. di base in circa 80 gr. di alcole). Si formò un voluminoso precipitato che venne depurato nello stesso modo dei precedenti e così pure anche seccato. I risultati dell'analisi conducono alla formula :

$$C^2H^2(CO^2H)^2 . (H^2N)^2C^2H^4$$

0,2156 gr. di sostanza diedero 0,3220 gr. di CO^2 e 0,1336 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H^{12}O^4N^2$
C	40,73	40,90
H	6,88	6,81

Preparato in tal modo il fumarato di etilenediammina è una polvere cristallina insolubile nell' alcole, anche a caldo, nell' etere e nel benzolo, solubile nell'acqua da cui si ottiene in cristalli scolorati : fonde con decomposizione rapida a 210°.

Maleato di etilenediammina.

Preparato ques'o sale come i precedenti, venne depurato per cristallizzazioni dall'alcole bollente, seccato nel vuoto ed analizzato diede numeri concordanti colla formula :

$$C^2H^2(CO^2H)^2(NH^2)^2C^2H^4$$

0,2151 gr. di sostanza diedero 0,3218 gr. di CO^2 e 0,1270 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato
C	40,87
H	6,95

Ftalato di etilenediammina.

Non differì il modo di preparazione del ftalato di etilenediammina da quello seguito per preparare il fumarato in nessun particolare. I numeri richiesti per la formola

$$C^6H^4(CO^2H)^2 . (NH^2)^2C^2H^4$$

concordano con quelli dell'analisi seguente :

0,1947 gr. di sostanza diedero 0,3774 gr. di CO^2 e 0,1128 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{14}O^4N^2$
C	52,92	53,09
H	6,43	6,19

Polvere cristallina, bianca, insolubile nell'alcole assoluto freddo e caldo, nell'etere e nel benzolo, solubile nell'acqua da cui si separa in cristalli scolorati. Preparato questo sale nel modo sopra descritto fonde con viva decomposizione a 225-227° in un liquido giallo.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Dicembre 1893.

Azione dell'etilendiammina sulle anidridi di acidi bibasici;

nota di F. ANDERLINI.

(*Giunta l' 11 marzo 1894*).

In una Nota precedente ho riferito sopra alcuni composti ottenuti per azione delle ortodiammine aromatiche sulle anidridi di acidi bicarbossilici; in quell' occasione ho accennato ad uno studio che avevo intrapreso sulle stesse anidridi coli' etilendiammina, la quale, da quanto sto per esporre, apparisce che si comporta in modo analogo alle basi aromatiche e che si ottengono in condizioni simili dei prodotti dello stesso genere. Così avviene la diretta addizione di due molecole delle sostanze poste a reagire alla tempe-

ratura ordinaria e successivamente la formazione di un primo prodotto di condensazione per la perdita di una molecola di acqua secondo lo schema :

$$R\begin{matrix}\diagup CO\diagdown\\ \\ \diagdown CO\diagup\end{matrix}\begin{matrix}\\ O\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}H\\ \\ H\end{matrix}\begin{matrix}HN-CH^2\\ |\\ HN-CH^2\end{matrix} = R\begin{matrix}\diagup CO-NH-CH^2\\ |\\ \diagdown CO-NH-CH^2\end{matrix} + H^2O$$

Facendo intervenire l'azione del calore si ottengono dei prodotti di condensazione diversi a seconda delle anidridi; fra esse la ftalica fornì un corpo che fa riscontro ad un composto ottenuto da A. T. Mason (1) facendo reagire l'etilendiammina cóll'acido succinico, scaldando sopra il suo punto di fusione il prodotto di addizione che si forma dapprima che per perdita di due molecole di acqua si trasforma nel composto a cui assegnò la formola $C^2H^4(CO)^2N—CH^2—CH^2—N(CO)^2C^2H^4$ che è l' etilenedissuccinimide.

È presumibile che l'identico composto si formi partendo dall'anidride succinica e che analogamente la malica e la ftalica abbiano a reagire similmente; io però mi limitai per ora a studiare il derivato ftalico che più mi interessava , e poi perchè , stando alle poche esperienze eseguite, ho rilevato che le prime due anidridi si comportano diversamente quando sieno poste nelle stesse condizioni, specialmence l'anidride malica, come risultò anche a proposito dei derivati delle basi aromatiche, e sarà quindi necessario moltiplicare il numero delle esperienze per giungere allo scopo.

Senza dubbio l'etilenediammina e le anidridi in questione danno luogo a delle condensazioni complicate perchè la eliminazione di acqua può avvenire da più molecole dei componenti, come accade colle diammine aromatiche, per effetto del calore; inoltre i veicoli esercitano una grande influenza sull'andamento delle reazioni, perchè, a cagion d'esempio, se l' anidride ftalica e l' etilenediammina si fanno agire in soluzione nell'alcole si forma un composto insolubile nei solventi ordinari che non ha punto di fusione , ma si decompone pel riscaldamento. Ciò del resto si spiega facilmente ponendo mente al fatto che l'anidride ftalica dà luogo alla forma-

(1) Chem. Soc. **28**, pag. 10.

zione dell' etere corrispondente abbandonando a sè la soluzione dell'anidride nell' alcole alla temperatura ordinaria, quindi la reazione, che si compie in più fasi, deve avvenire fra l' etere e la diammina ed il risultato finale è probabilmente una imide ftalica complicata forse da sostituzioni e condensazioni. Qualche cosa di analogo deve avvenire anche con l'anidride succinica e malica perchè anche esse danno per tale via dei corpi insolubili e non fusibili. Volendo evitare possibilmente ogni complicazione ho quindi fatto uso di un solvente affatto inerte che fu il benzolo puro anidro.

Etilenediammina con anidride maleica.

Per questa e per le esperienze successive ho impiegato la base anidra ottenuta tale digerendola sul sodio metallico per distruggere l'idrato che poteva contenere, perchè la prima soltanto è solubile nel benzolo, mentre il secondo non lo è e rende la soluzione lattiginosa. Il benzolo fu digerito a lungo sul potassio.

Le due sostanze, base ed anidride maleica, vennero poste a contatto in soluzione benzolica nelle proporzioni molecolari; si formò subito un precipitato bianchissimo che venne raccolto su di un filtro, rapidamente lavato con benzolo, posto immediatamente nel disseccatore accanto ali' acido solforico e sostanza grassa e praticato il vuoto. Il corpo che si forma in tal guisa è un prodotto di addizione come lo dimostra l'analisi seguente:

I. 0,1928 gr. di sostanza diedero 0,3220 gr. di CO^2 e 0,1196 gr. di H^2O.

II. 0,1140 gr. di sostanza diedero 0,4188 gr. di CO^2 e 0,0760 gr. di H^2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^4H^2O^2C^2H^4(NH^2)^3$
	I.	II.	
C	45,45	45,54	45,56
H	6,95	6,89	6,32

La prima delle due analisi si riferisce alla sostanza seccata a peso costante nel vuoto tale e quale fu ottenuta, la seconda alla stessa sostanza bollita a lungo nel benzolo e poi seccata nelle stesse condizioni di prima.

Ottenuto questo corpo nel modo descritto, quando è secco forma una massa leggera, bianchissima, assai deliquescente, solubilissima nell'alcole, solubile alquanto nell'etere, insolubile nel benzolo; scaldata in tubo capillare si gonfia verso i 50°, fra 90-110° si decompone fondendo in un liquido limpido che assume una tinta rossa fra 120-170°, passando per varie gradazioni di colore; più oltre si decompone totalmente. Come apparisce anche dalle analisi soltanto non perde acqua per l' ebullizione, anche prolungata, nel benzolo, mi parve modificato il modo di comportarsi al riscaldamento in tubo capillare, forse perchè coll' ebullizione sembra che assuma struttura cristallina. Scaldata con polvere di zinco dà dei vapori che producono la colorazione rossa del legno d' abete bagnato in acido cloridrico che, come è noto, è la reazione che si riguarda caratteristica del pirrolo e di alcuni suoi derivati.

Etilenediammina con anidride succinica.

Fu ottenuto un prodotto di addizione come quello precedentemente descritto; anche questo è una massa bianchissima, deliquescente senza però liquefarsi, ma assume un aspetto gommoso, solubile nell' alcole, insolubile nel benzolo. Scaldata lentamente in tubo capillare incomincia essa pure a gonfiarsi verso 50°, si decompone fondendo intorno ai 120°, ed a 130-140° ridiventa solida: dopo non si fonde più ma si decompone diventando bruna. A differenza del composto maleico questa perde acqua nel vuoto sull'acido solforico alla temperatura ordinaria in modo che già dopo circa 24 ore dà all'analisi dei numeri, che reputo inutile riportare, intermedi fra quelli ad essa spettanti e quelli richiesti dal prodotto d'eliminazione di una molecola d'acqua che è la

succiniletilenediammide $C^2H^4\langle\begin{matrix}COHN-CH^2\\ \quad\quad\quad\quad | \\ COHN-CH^2\end{matrix}$

Più rapidamente si ottiene bollendo nello stesso benzolo in cui si forma il prodotto di addizione oppure nell' alcole assoluto. È anche essa una sostanza bianca, solubile nell'alcole, igroscopica e che non presenta un punto di fusione netto quando si scalda len-

tamente in tubo capillare, ma ad incominciare dai 135° si rammollisce e fonde fra 160–170°.

L'analisi diede i numeri qui esposti :

0,3566 gr. di sostanza diedero 0,6568 gr. di CO^2 e 0,2340 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^4H^4O^2(HN)^2C^2H^4$
C	50,16	50,70
H	7,29	7,04

Questo corpo dà pure la colorazione rossa del legno di abete quando si scalda con polvere di zinco.

Etilenediammina con anidride ftalica.

Come le due precedenti anidridi la ftalica dà coll'etilenediammina un prodotto di addizione e dei prodotti di condensazione per eliminazione di più molecole di acqua da più molecole dei componenti fondamentali a seconda delle condizioni.

Prodotto di addizione.

Si ottiene come i precedenti e presso a poco presenta gli stessi caratteri, salvo qualche differenza nei punti di decomposizione e di fusione che però non mi sembrano caratteristici, ed ha di comune col composto succinico la instabilità, perchè esso pure perde acqua nel vuoto, lentamente, e si trasforma nel primo prodotto di condensazione per eliminazione di una molecola di acqua; di modo che dopo circa 24 ore dà all' analisi dei numeri intermedi e poi finisce col trasformarsi nella

ftaliletilenediammide $C^6H^4(CO)^2 . (NH)^2C^2H^4$

che si ottiene anch'essa più rapidamente per ebullizione nel benzolo del prodotto di addizione e la cui analisi diede i numeri seguenti :

0,1082 gr. di sostanza diedero 0,2996 gr. di CO^2 e 0,0602 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H^4(CO)^2 . (NH)^2C^2H^4$
C	62,91	63,16
H	6,18	6,18

È questa una sostanza bianca, leggiera, voluminosa, igroscopica, che scaldata in tubo capillare incomincia a gonfiarsi sopra i 100° e fonde a 125°; facilmente solubile nell'alcole e nell'acqua, poco o punto nel benzolo e nell'etere.

Diftaliletilendiimide $[C^6H^4(CO)^2]^2 . N^2C^2H^4$

Ottenni questo composto mescolando le soluzioni benzoliche dell'anidride e della base nelle proporzioni molecolari ed il miscuglio formato del benzolo e del precipitato bianco, costituito del prodotto di addizione sopra descritto, venne tal quale scaldato in tubo a 100° per due ore circa; trascorso il qual tempo il precipitato scomparve, ad eccezione di una piccola quantità che fu tenuta in disparte. Eliminato il benzolo per distillazione lasciò questo un residuo che ripreso con alcole bollente, pel raffreddamento si separò in cristalli aghiformi, scolorati, che dopo qualche ricristallizzazione fondevano costantemente a 243-244° e la cui analisi fornì numeri concordanti con la formola

```
        O
       /
C6H4<      —N—CH2
       \         |
        O        |
                 |
        O        |
       /         |
C6H4<      —N—CH2
       \
        O
```

Il rendimento piuttosto scarso lascia supporre che si formi qualche altra sostanza, ma che non ho potuto identificare, avendo operato con una quantità molto limitata di materie prime.

L'analisi condusse al risultato seguente :

I. 0,1135 gr. di sostanza diedero 0,2804 gr. di CO^2 e 0,0426 gr. di H^2O.

II. 0,0784 gr. di sostanza diedero 5,8 cc. di N, misurato a 10° e 768 mm. di pressione

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C^{18}H^{12}O^{4}N^{2}$
	I.	II.	
C	67,37	—	67,50
H	4,17	—	3,75
N	—	8,92	8,75

La diftaliletilenediimide è poco solubile nell'alcole freddo, più a caldo, quasi insolubile nell' acqua e nell' etere, facilmente solubile invece nel benzolo anche freddo. Scaldata lentamente in tubo capillare fonde a 243-244^0 ed a temperatura più elevata distilla senza alterazione apparente.

Padova. Istituto chimico della R. Università. Novembre 1894.

Sulla costituzione della cotoina;

memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 28 marzo 1894*).

In seguito ai nostri studi sui composti contenuti nella corteccia di *Paracoto*, abbiamo rivolto la nostra attenzione sui corpi che si rinvengono nella *vera* corteccia di *Coto*, che secondo Iobst e Hesse conterebbe principalmente la

Cotoina : $C_{22}H_{18}O_6$ e la *Dicotoina :* $C_{44}H_{34}O_{11}$

In questa memoria ci occuperemo esclusivamente della prima.

Anticipando, diremo subito che la formola proposta da Iobst e Hesse non è esatta; la *Cotoina* pura non ha la formola $C_{22}H_{18}O_6$, ma bensì

$$C_{14}H_{12}O_4 \ (^1) \ .$$

(1) Secondo una recente pubblicazione di O. Hesse (Ber. 26 pag. 2794) un certo signor Cohen avrebbe nel 1890 trovato per la cotoina la formola $C_7H_6O_2$, cioè una composizione identica a quella da noi pure accertata. Questo lavoro ci è sfuggito del tutto non avendo a nostra disposizione il Pharmaceutical Journal and Transaction in cui sarebbe comparso.

Il materiale per le nostre esperienze venne preparato, anche questa volta, nella fabbrica della ditta E. Merck di Darmstadt. La cotoina inviataci aveva l'aspetto d'una polvere cristallina gialla, dal punto di fusione 129-130°. Le sue proprietà corrispondevano alla descrizione che danno i due citati chimici. Onde verificarne la composizione abbiamo sottoposto all' analisi tre campioni purificati ulteriormente per tre differenti vie:

1° Abbiamo fatto cristallizzare 2 gr. del composto due volte successivamente dall'acqua bollente, impiegando circa due litri di solvente; il prodotto fondeva a 129-130°.

2° Un secondo campione (2 gr.) venne sciolto a caldo nel benzolo e precipitato con etere petrolico. Ripetendo alcune volte questa operazione abbiamo ottenuto cristalli d' aspetto assai uniforme, che fondevano a 130-131°.

3° Un terzo campione venne preparato per l'analisi cristallizzando 15 gr. di cotoina per sette volte di seguito dal benzolo bollente. Il prodotto, che dopo la prima operazione fondeva a 129-130°, raggiunse in fine il punto di fusione 130-131°. Il suo aspetto non era però uniforme, si distinguevano mammelloni gialli e singoli cristalli aghiformi dello stesso colore; le due forme avevano però lo stesso punto di fusione.

Secondo le osservazioni di Iobst e Hesse la cotoina fonde a 130°. Malgrado questa coincidenza e quella di tutte le altre proprietà, che esclude ogni dubbio sopra una possibile essenziale differenza fra il nostro prodotto e quello studiato dai citati autori, le nostre analisi non confermarono la loro formola dandoci numeri, che differiscono sensibilmente da quelli da essi trovati, e che conducono alla formola da noi proposta:

I. 0,1774 gr. di sostanza dettero 0,4466 gr. di CO_2 e 0,0808 gr. di H_2O.

II. 0,1917 gr. di sostanza dettero 0,4848 gr. di CO_2 e 0,0876 gr. di H_2O.

III. 0,2708 gr. di sostanza dettero 0,6810 gr. di CO_2 e 0,1212 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_{14}H_{12}O_4$
	I.	II.	III.	
C	68,66	68,97	68,58	68,85
H	5,06	5,05	4,97	4,92

Iobst e Hesse trovarono invece i seguenti numeri, da cui dedussero la loro formola errata:

	trovato da Iobst e Hesse					calcolato per $C_{22}H_{18}O_6$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	69,26	69,83	69,34	69,57	69,00	69,84
H	4,99	4,92	4,92	5,04	4,83	4,76

È strano che l'analisi N. V, che essi ritennero la più imperfetta, perchè come essi asseriscono fatta su materiale meno puro, sia invece quella che più si avvicina alle nostre.

Siccome la formola di Iobst e Hesse viene apparentemente confermata da quella di un derivato tribromurato e da quella di un triacetato, ai quali due composti essi attribuiscono rispettivamente le formole:

$$C_{22}H_{15}Br_3O_6 \quad \text{e} \quad C_{22}H_{15}O_3(C_2H_3O_2)_3,$$

abbiamo ripetuto lo studio anche di queste due sostanze, le quali, come si vedrà, non hanno neppure esse la composizione loro attribuita dai citati autori.

Acetato di cotoina.

La cotoina, come già trovarono Iobst e Hesse, dà facilmente un derivato acetilico, noi lo abbiamo preparato per verificarne la composizione per riottenere poi dall'acetato puro la cotoina ed accertarne in questo modo ancora una volta la formola.

Trattando la cotoina coll'anidride acetica ed acetato sodico anidro, oltre al derivato acetilico, si produce però, in minore quantità, un'altra sostanza, la di cui formazione per molto tempo ci indusse a ritenere che la cotoina del commercio contenesse un altro composto, da cui fosse impossibile liberarla per semplice cristallizzazione. Di fatto ottenendo dal prodotto commerciale due differenti acetati era, assai naturale supporre questi derivanti da due sostanze diverse in esso contenute e tanto più ci sembrava verosimile questa interpretazione dei fatti in quanto che essa veniva a dare in certo modo ragione dei risultati inesatti di Iobst e Hesse, potendosi am-

mettere ohe questi chimici non avessero liberata la cotoina, da essi studiata, dall' altro corpo che l' accompagnava. La cosa però non è così; la cotoina dà invece oltre al suo derivato acetilico un prodotto di condensazione, di cui ci occuperemo più avanti, e perciò anche della cotoina purissima si ottengono nel trattamento coll'anidride acetica ed acetato sodico due differenti sostanze.

Noi abbiamo operato nel modo seguente : 50 gr. della cotoina di E. Merck vennero bolliti a ricadere per 5 ore con 150 gr. di anidride acetica e 50 gr. di acetato sodico fuso. Il prodotto, distillato a b. m. a pressione ridotta onde eliminare l' eccesso di anidride acetica, dà un residuo semisolido, che si riprende alcune volte con una soluzione di carbonato sodico per poi in fine farlo cristallizzare dall'alcool bollente. Come s' è detto, in questo modo si ottengono due sostanze, la cui separazione riesce facilmente soltanto per quella che si forma in maggiore quantità, cioè per l'acetato di cotoina. Impiegando una quantità sufficiente di alcool, noi scioglievamo il prodotto di 50 gr. di cotoina in circa mezzo litro di alcool ordinario bollente, si separa per raffreddamento da principio soltanto l' acetato di cotoina in grossi cristalli privi di colore, che fondono a 91-92^0, mentre l'altro composto rimane ancora in soluzione. Però per ulteriore riposo e massime concentrando il liquido, ai cristalli senza colore si aggiungono degli altri, colorati debolmente in giallo, che fondono a 142^0.

La completa separazione di questi ultimi dall'acetato di cotoina non è facile e riesce soltanto per selezione meccanica. A questo scopo si ridiscioglie il miscuglio nell'alcool e si lascia raffreddare lentamente in un luogo tranquillo la soluzione non troppo concentrata; così facendo sulla massa dei grossi cristalli di acetato di cotoina si vedono deporsi singoli prismi allungati di colore giallo, che si possono poi, dopo avere tolto il liquido, separare dai primi con la pinzetta. La sostanza così ottenuta, che si purifica ulteriormente per ripetute cristallizzazioni dall' alcool, è anche essa un acetato, ma deriva da un prodotto di condensazione formatosi della cotoina e dall'acido acetico.

L'acetato di cotoina, che è il maggior prodotto della reazione, ha una composizione corrispondente alla formola :

$$C_{18}H_{16}O_6 .$$

I. 0,2120 gr. di sostanza dettero 0,5134 gr. di CO_2 e 0,0978 gr. di H_2O.
II. 0,2062 gr. di sostanza dettero 0,4979 gr. di CO_2 e 0,0920 gr. di H_2O.
III. 0,2794 gr. di materia dettero 0,6756 gr. di CO_2 e 0,1265 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_{18}H_{16}O_6$
	I.	II.	III.	
C	66,05	65,85	65,94	65,85
H	5,12	4,95	5,03	4,88

Questa formola viene confermata dalla determinazione del peso molecolare eseguita nell'apparecchio di Beckmann in soluzione acetica:

		Peso molecolare	
Concentrazione	Abbassamento	trovato	calcolato
1,1761	0°,140	327	328
2,3662	0°,277	333	

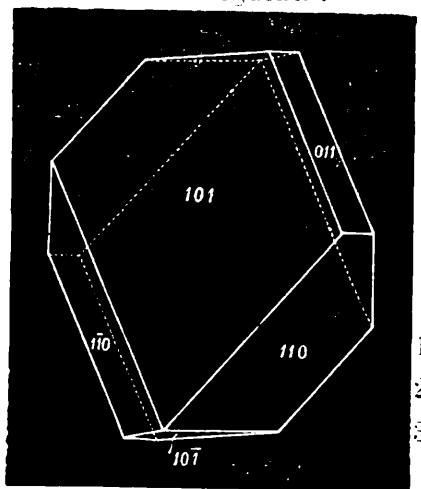
La formola di Iobst e Hesse non corrisponde dunque neppure in questo caso alle nostre analisi. Essi trovarono per l'acetato di cotoina un punto di fusione poco diverso dal nostro, cioè 91°, ma la loro analisi, che sta in buon accordo con la formola da essi proposta, differisce sensibilmente dalle nostre :

	trovato da Iobest e Hesse	calcolato per $C_{22}H_{15}O_3(C_2H_3O_2)_3$
C	66,53	66,66
H	5,02	4,76

La ragione di questa differenza non è davvero facile a spiegarsi e noi ci rinunciamo tanto più facilmente, non essendo questo il primo caso in cui i nostri risultati non s' accordano con quelli di Iobst e Hesse.

L' acetato di cotoina fonde, come s' è detto, a 91-92°; non si scioglie nell'acqua ed è solubile nell'acido acetico, nell' etere, nel cloroformio e nell'alcool bollente. Col cloruro ferrico non dà colorazioni e neppure coli' acido nitrico. L' acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione gialla.

I cristalli di questa sostanza, che si ottengono facilmente bene sviluppati, sono stati studiati dal Prof. G. B. Negri di Genova, che gentilmente ci ha comunicato i risultati delle sue misure.

Essi sono i seguenti :

Sistema cristallino : triclino.

$a : b : c = 1,57020 : 1 : 0,70751$

A= 83°,11′ α=97°,34′

B=108°,26′ β=71°,17′

C= 88°,54′ γ=93°,28′

Forme osservate : (101) , (110), ($1\bar{1}0$) , (011) , ($\bar{1}01$) , (100) , ($\bar{3}01$).

Combinazioni osservate :

1° (101) (110) ($1\bar{1}0$) (011) ($\bar{1}01$). Fig. 1.

2° (101) (110) ($1\bar{1}0$) (011) ($\bar{1}01$) (100).

3° (101) (110) ($1\bar{1}0$) (011) ($\bar{1}01$) (100) ($\bar{3}01$).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	limiti	medie		
110 : $\bar{1}10$	67°,12′— 67°,32′	67°,20′	*	10
$1\bar{1}0$: 101	63 ,13 — 63 ,43	63 , 33	*	8
101 : 011	40 ,58 — 41 ,21	41 ,07	*	8
110 : 101	75 ,34 — 75 ,21	75 ,38	*	6
101 : $\bar{1}01$	46 ,39 — 46 ,44 ½	46 ,40	*	5
110 : $1\bar{1}0$	112 ,30 —112 ,45	112 ,35	112° ,40′	4
011 : $\bar{1}10$	74 ,56 — 75 ,20	75 ,13	75 ,20	6
101 : $\bar{1}\bar{1}0$	104 ,16 —104 ,24	104 ,20	104 ,22	4
$\bar{1}01$: $\bar{1}10$	91 ,02 — 91 ,09	91 ,05 ½	90 ,59	2
$\bar{1}01$: $\bar{1}\bar{1}0$	80 ,09 — 80 ,22	80 ,16	80 ,14 ½	4
011 : 110	56 ,20 — 56 ,24	56 ,23	56 ,33	3
011 : $\bar{1}01$	43 ,16 — 43 ,20	43 ,18	43 ,12	3
101 : 100	50 ,57 — 51 ,00	50 ,58 ½	50 ,57	2
100 : $1\bar{1}0$	54 ,00 — 54 ,10	54 ,05	53 ,56	2
100 : 110	58 ,34 — 58 ,47	58 ,40 ½	58 ,44	2
$\bar{1}00$: $\bar{3}01$		43 ,00	42 ,50	1
$\bar{3}01$: $\bar{1}01$		39 ,40	39 ,33	1

Cristalli vistosi, privi di colore, trasparenti, quasi costantemente tabulari secondo (101) allungati un poco nella direzione [100], un solo cristallo si mostrò tabulare secondo (110). Le facce di (101) sono sovente striate ed incavate a tramoggia.

Le forme (101), (110), $(1\bar{1}0)$, (011), $(\bar{1}01)$ esistono sempre nei cristalli osservati, mentre le (100), $(\bar{3}01)$ sono rare e con facce subordinate.

È degno di nota che la pinacoide (100) si riscontra in tutti i cristalli con una sola faccia, mancando la parallela. Le facce di tutte le forme riflettono generalmente immagini semplici e distinte.

Per quante prove sieno state fatte, non fu possibile avvertire nessuna sfaldatura.

L'acetato di cotoina contiene *un solo ossimetile* come lo dimostra la seguente determinazione eseguita col metodo di Zeisel.

0,3850 gr. di sostanza dettero 0,2667 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{17}H_{13}O_5(OCH_3)$
OCH_3	9,47	9,45

Tenendo conto del fatto che nella cotoina è del pari contenuto un solo ossimetile, come dimostreremo più avanti, e della sua composizione, risulta che il presente composto acetilico è il *diacetato di cotoina :*

$$C_{13}H_7O(OCH_3)(OC_2H_3O)_2 .$$

La cotoina contiene quindi due ossidrili liberi ed un gruppo ossimetilico.

Cotoina.

La saponificazione dell' acetato ora descritto richiede qualche cura, perchè gli alcali alterano per azione prolungata la cotoina. Per avere un buon rendimento ed evitare per quanto è possibile l' alterazione del prodotto conviene operare in forte diluizione e rapidamente.

Noi abbiamo introdotto l'acetato a 10 gr. per volta in un litro d'acqua bollente, contenente la necessaria quantità di potassa. La

liscivia si colora subito in giallo, che si fa sempre più carico; nello stesso tempo si avverte un odore, che ricorda quello dell' acetofenone. La colorazione ed il svolgimento di questa materia volatile sono più forti adoperando liscivio più concentrate. Dopo circa 15 minuti di viva ebollizione la sostanza s'è sciolta completamente e la reazione è compiuta. Si raffredda tosto il liquido e lo si acidifica con acido solforico diluito. Il precipitato, che subito si genera, è da principio oleoso, ma si rapprende dopo poco tempo, massime agitando il liquido, in una massa fioccosa colorata in giallo rossastro. Il prodotto, seccato a b. m., venne purificato agitandolo in soluzione eterea con nero animale e facendolo poi cristallizzare dal benzolo.—In questo modo si ottiene subito la cotoina pura, in forma di cristallini minuti, colorati in giallo, che fondono a 130-131°. Questo punto di fusione coincide, come si vede, con quello già indicato in principio e l'analisi eseguita sul prodotto riottenuto dall'acetato conferma la formola dedotta dalle analisi fatte col materiale purificato per cristallizzazione.

0,1725 gr. di sostanza dettero 0,4344 gr. di CO_2 e 0,0780 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{12}O_4$
C	68,68	68,85
H	5,02	4,92

La determinazione dell'ossimetile conferma poi la presenza d'uno solo di tali gruppi nella cotoina, dedotta già dalla composizione dell'acetato.

0,2250 gr. di sostanza dettero 0,2117 gr. di AgJ.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{13}H_9O_3(OCH_3)$
OCH_3	12,41	12,70

La cotoina fornitaci dalla casa E. Merck era dunque già relativamente più pura, di quella su cui operarono Iobst e Hesse. La ditta E. Merck di Darmstadt mette ora in commercio della cotoina purissima.

Le proprietà della cotoina, riottonuta dall'acetato, coincidono perfettamente con quelle descritte da Iobst e Hesse per il loro

prodotto. La cotoina si scioglie facilmente nell' etere, nell' alcool, nel cloroformio, nell'etere acetico, nell'acetone ed a caldo nel benzolo; è invece poco solubile nell'acqua anche bollente ed insolubile nell' etere petrolico. Gli alcali caustici ed i carbonati alcalini la sciolgono facilmente con colorazione gialla e le soluzioni stando esposte all' aria si fanno a poco a poco brune. Per acidificazione si separa da questa la cotoina inalterata. La sua soluzione acquosa riduce lentamente dopo molto tempo il nitrato d'argento. Scaldando la cotoina col liquido di Fehling, il liquido da principio diventa verde e per prolungata ebollizione deposita poi il precipitato di protossido di rame.

L'acetato piombico non precipita la soluzione acquosa di cotoina, l'acetato basico vi produce invece un precipitato giallo. Il cloruro ferrico dà una colorazione bruna con tendenza al violetto. L'acido nitrico scioglie lentamente la cotoina con colorazione rossastra, a caldo la soluzione è più rapida e la colorazione più intensa.

L' acido solforico scioglie a freddo la cotoina con colorazione gialla, riscaldando, il colore si fa più carico e tende in fine al rossastro, inoltre si avverte l'odore d'acido benzoico. Versando il liquido nell'acqua si ottiene un precipitato rossastro composto per la maggior parte d'acido benzoico. Saturando con carbonato sodico ed estraendo il liquido rosso-bruno con etere, si ottiene un residuo, che ha l'odore dell' etere benzoico (forse proveniente da benzoato metilico formatosi nella reazione), il quale residuo ripreso con àcqua e liberato per filtrazione dalla parte oleosa, dà tutte le reazioni della *floroglucina.* Noi abbiamo ottenuto quella col fuscello d'abete bagnato con acido cloridrico e quella con la soluzione di vanillina [1] ed abbiamo eseguito, pure con buon successo, la reazione di Weselsky [2] col nitrato d'anilina ed il nitrito sodico. In questa scomposizione non si formano però che minime quantità di floroglucina; oltre all'acido benzoico si ottiene principalmente una materia colorante rossastra.

Tenendo conto della composizione della cotoina e dei fatti ora descritti, e ricordando poi che Iobst e Hesse ottennero pure l'acido

(1) Lindt, Zeitschrift für analytieche Chemie **26**, pag. 260.

(2) Beri. Ber. **8**, pag. 967 e **9**, pag. 216. Vedi anche Beilatein Handbnch der organischen Chemie, 2ª ediz. II, pag. 649.

benzoico per scomposizione della cotoina con acido cloridrico e con la potassa fondente, si può con molta probabilità dedurre la costituzione del prodotto principale della corteccia di *Coto.*

La cotoina ricorda nel suo comportamento chimico la cosidetta *idrocotoina*, che, in seguito ai nostri studi [1], è stata riconosciuta essere la benzoildimetilfloroglucina. Anche questa sostanza, come è noto, si scinde colla potassa fondente facilmente in acido benzoico, mentre l'altra parte della molecola rimane distrutta. Con gli acidi, cloridrico o solforico, si ottiene poi, oltre all'acido benzoico, del pari una materia colorante, che è senza dubbio un prodotto di condensazione del residuo floroglucinico. Comparando le formole della cotoina e della cosidetta *idrocotoina :*

$C_{14}H_{12}O_4$	e	$C_{15}H_{14}O_4$
Cotoina		Idrocotoina ,

si vede subito che la differenza consiste in un gruppo metilico, che la cotoina contiene in meno, ciò che sta in buona armonia colla presenza d'un solo ossimetile nella sua molecola. Per la sua grande somiglianza con l'etere dimetilico della benzoilfloroglucina (idrocotoina) la *cotoina* deve essere considerata come l'*etere monometilico della benzoilfloroglucina,* della seguente costituzione :

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OH)_2(OCH_3) \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$

La posizione dell'ossimetile rispetto agli altri due ossidrili liberi resterebbe ancora a determinarsi.

Bibromocotoina.

La nostra formola per la cotoina e la sua analogia coll'idrocotoina faceva prevedere l'esistenza d'un derivato monobromurato o bibromurato, ma non la formazione d'un composto contenente più

(1) Questa Gazzetta, vol. 22, II, pag. 461.

di due atomi di bromo, perchè per semplice trattamento con questo alogeno a temperatura ordinaria in simili composti avviene soltanto la sostituzione degli idrogeni appartenenti al radicale floroglucinico. La così detta tribromocotoina di Iobst e Hesse non dovea essere perciò che il derivato bibromurato, tenendo anche conto della semplificazione da noi apportata alla formola proposta da questi autori per la cotoina.

Noi abbiamo preparato la bromocotoina seguendo le indicazioni di Iobst e Hesse, trattando cioè a freddo 2 gr. di cotoina purissima, sciolta in 15 cc. di cloroformio, con 0,9 cc. (2,7 gr.) di bromo. Si svolge abbondantemente acido bromidrico e dopo lo spontaneo svaporamento del solvente rimane indietro una materia solida, colorata in giallo, che venne fatta cristallizzare dall'alcool. Si ottengono grossi cristalli prismatici privi di colore, che però stando sull'acido solforico od anche venendo compressi fra carta da filtro si trasformano in una polvere gialla, che fonde a 116°.

Iobst e Hesse non descrivono che il composto giallo, a cui attribuiscono il punto di fusione 114°.

La seguente determinazione di bromo dimostra trattarsi d'una *bibromocotoina* della formola :

$$\begin{array}{l} C_6Br_2(OH)_2(OCH_3) \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$

0,4102 gr. di materia, seccata nel vuoto sull'acido solforico fino a peso costante, dettero 0,3837 gr. di AgBr.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{14}H_{10}Br_2O_4$
Br	39,80	39,80

Anche per la formola di questo composto, le analisi trassero in inganno i nostri autori, perchè la coincidenza fra i numeri da loro trovati e quelli richiesti dalla loro formola :

$$C_{22}H_{15}Br_3O_6 ,$$

è buonissima.

	trovato da Iobst e Hesse	calcolato per $C_{22}H_{15}Br_3O_6$
C	42,54	42,92 per cento
H	2,50	2,43 „
Br	39,07	39,02 „

Le proprietà della bibromocotoina corrispondono alla descrizione che Iobst e Hesse ne hanno dato. Si scioglie facilmente nell'etere, nel cloroformio e nell'alcool bollente, bollita con acqua dà un liquido rossobruno. Con cloruro ferrico si ottiene anche nella soluzione alcoolica di bibromocotoina una colorazione bruno-scura. L'acido nitrico non la scioglie a freddo, a caldo la trasforma in una materia resinosa giallo-rossastra, che per prolungato riscaldamento scompare. L'acido solforico concentrato scioglie la sostanza con colorazione gialla, riscaldando il liquido si fa bruno emettendo vapori di acido benzoico.

Cotoinossima.

A differenza dell'idrocotoina, che sembra non potersi combinare coll'idrossilammina, la cotoina si trasforma con la massima facilità, già a freddo, in una monossima. Questo fatto potrebbe fare supporre che la presenza dell'ossimetile in posizione *orto* rispetto al carbonile chetonico impedisca la sostituzione dell'ossigeno col residuo ossimico. Facendo questa ipotesi si potrebbe ammettere nell'idrocotoina e nella cotoina la seguente disposizioni degli ossimetili:

OH; H, H; CH_3O, OCH_3; CO; C_6H_5 — oppure — OCH_3; H, H; HO, OCH_3; CO; C_6H_5

Idrocotoina (dimetil-benzoilfloroglucina)

OCH_3; H, H; OH, OH; CO; C_6H_5

cotoina

La cotoina non dà che una monossima, perchè evidentemente soltanto la floroglucina libera è in grado di reagire coll'idrossil-

ammina. La cotoina, che contiene il residuo floroglucinico in forma d'etere monometilico, si comporta in certo modo come un derivato della resorcina.

Per preparare la cotoinossima abbiamo trattato una soluzione di 1 gr. di cotoina in un eccesso di carbonato sodico con 2 gr. di cloridrato di idrossilammina. Il liquido giallo s'intorbida immediatamente e dopo poco tempo si separa una materia resinosa gialla, che si trasforma tosto in un precipitato cristallino colorato debolmente giallo per ebollizione della soluzione.

Questo venne fatto cristallizzare dall'alcool e poi dall'etere acetico e petrolico, impiegando quest'ultimo per precipitare la sostanza nel primo. Si ottengono squamette splendenti d'un colore che tende all'azzurrognolo.

La seguente determinazione d'azoto ne dimostra la composizione che corrisponde alla formola :

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)(OH)_2 \\ \cdot \\ C(NOH) \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$

0,1584 gr. di sostanza dettero 7,9 cc. d' azoto, misurati a 19° e 760,5 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{14}H_{13}NO_4$
N	5,71	5,41

La cotoinossima è solubile nell' alcool, nell' etere solforico ed acetico, non si scioglie invece nell'etere petrolico ed è poco solubile nell'acqua anche a caldo. Gli alcali caustici la sciolgono prontamente.

Dimetilcotoina.

Mentre l'idrocotoina, l'etere dimetilico della benzoilfloroglucina, si eterifica facilmente col joduro di metile, per dare il cosidetto dibenzoilidrocotone, cioè l'etere trimetilico della benzoilfloroglucina, non è stato possibile ottenere dalla cotoina nè quest' ultimo com-

posto e neppure l'idrocotoina. La *dimetilcotoina* da noi preparata, per azione del joduro di metile sulla cotoina, è un *isomero* dell'etere trimetilico della benzoilfloroglucina.

Questo fatto non deve recare meraviglia, perchè è noto quali difficoltà si incontrino nella preparazione degli eteri della floroglucina [1] e della resorcina [2] impiegando i joduri alcoolici. Per preparare l'etere trimetilico della prima W. Will [3] è partito dal dimetilico, che ottenne a sua volta per azione dell'acido cloridrico gassoso sulla soluzione della floroglucina in alcool metilico. — Dall' etere dimetilico si passa poi facilmente come ha dimostrato lo stesso W. Will a quello trimetilico. Tutto ciò si comprende facilmente, perchè la dimetilfloroglucina, che non contiene più che un solo ossidrile libero, si comporta come un fenolo monoatomico, di cui è facile preparare l'etere corrispondente; così pure si comporta l' idrocotoina; derivando essa da una floroglucina bimetilata, dà senza difficoltà, per azione del joduro di metile, l' etere trimetilico dalla benzoilfloroglucina. La cotoina invece contiene due ossidrili liberi, necessariamente in posizione *meta*, e presenta perciò nella eterificazione difficoltà simili a quelle che Herzig e Zeisel hanno dimostrato opporsi alla trasformazione della resorcina nei suoi eteri.

Noi abbiamo tentato, prima di tutto, di eterificare la cotoina con acido cloridrico gassoso in soluzione di alcool metilico, senza ottenere buoni risultati, principalmente perchè quest' acido scompone profondamente tutti questi derivati chetonici della floroglucina.

L'azione del joduro di metile, in presenza di potassa, dà, come era da prevedersi, un miscuglio complesso di diversi prodotti. Impiegando il primo in quantità corrispondente a due molecole per una di cotoina, non si ottiene che in minima parte sostanze completamente eterificate, la maggior parte del prodotto è solubile negli alcali e cristallizza soltanto parzialmente.

Noi abbiamo impiegato 10 gr. di cotoina sciolta in 40 cc. di alcool metilico, che conteneva a sua volta 5 gr. di potassa deacquificata. A questa soluzione vennero aggiunti a freddo, in un

(1) Vedi Herzig e Zeisel: Monatshefte für Chemie, IX, 217 e 882.
(2) " " " ibid. X, 147.
(3) Berichte, XXI, 603.

apparecchio a ricadere, munito d'una colonna di mercurio sufficiente per rendere la pressione interna di cca. 40 cm. maggiore della esterna, 15 gr. di joduro di metile. Il riscaldamento a b. m., da principio molto moderato, venne portato in fine all'ebollizione. Il liquido che rimane intensamente colorato in bruno, contiene dei cristalli di joduro potassico. Ad operazione terminata si distilla l'alcool e si riprende il residuo con liscivia allungata di potassa, lasciandolo per qualche tempo in digestione alla temperatura di 50°. — La maggior parte del prodotto passa in soluzione, quella che rimane indietro si presenta, dopo essere stata cristallizzata dall' alcool, in tavolette rombiche che fondono a 132°, che non hanno nulla in comune coll'etere trimetilico della benzoilfloroglucina. La quantità di questo nuovo composto era però così esigua da non bastare per l' analisi. — La soluzione alcalina dà per acidificazione con acido solforico un precipitato brunastro, resinoso, che venne separato dal liquido acquoso e sciolto nell' alcool. Da questo solvente si separarono dei cristalli, che fondevano a 138°, però soltanto in piccola quantità (1-1,5 gr.). La seconda cristallizzazione (2,5 gr.) era assai più impura, tanto che non fu possibile utilizzarla; la parte maggiore del prodotto rimane sciolta nell'alcool e si ottiene per svaporamento di questo allo stato resinoso, ribelle a qualsiasi tentativo di purificazione.

I cristalli fusibili a 138° mantengono questo punto di fusione anche dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool ed assumono in fine l'aspetto di squamette d'un lieve colore giallo.

Le analisi dettero numeri, che concordano con la formola :

$$C_{16}H_{16}O_4 .$$

0,1678 gr. di sostanza diedero 0,4358 gr. di CO_2 e 0,0896 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{16}H_{16}O_4$
C	70,83	70,59
H	5,93	5,88

Il nuovo composto non contiene, come era da prevedersi, che *due ossimetili*, dosabili col metodo di Zeisel :

0,2486 gr. di sostanza dettero 0,4191 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{14}H_{10}O_2(OCH_3)_2$
OCH_3	22,24	22,83

Siccome poi esso differisce dalla cotoina per due gruppi metilici, uno di questi deve essere necessariamente penetrato nel nucleo floroglucinico in sostituzione d'un atomo d'idrogeno aromatico. La formola di questa *dimetilcotoina* deve perciò essere la seguente :

$$\begin{array}{l} C_6H(CH_3)\left\{\begin{array}{l}OH\\OCH_3\\OCH_3\end{array}\right. \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$

p. f. 138°

che rivela immediatamente come questo corpo sia un isomero dell'*etere trimetilico della benzoilfloroglucina :*

$$\begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OCH_3\\OCH_3\\OCH_3\end{array}\right. \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$

p. f. 113°

Il nuovo composto sarà da chiamarsi *etere dimetilico della metilbenzoilfloroglucina.*

Esso è solubile nell'etere e nell'alcool, insolubile nell'acqua. Gli alcali lo sciolgono con colorazione gialla. La sua soluzione idroalcoolica si colora in giallo bruno col cloruro ferrico. L'acido nitrico lo scioglie a debole calore con colorazione gialla; l'acido solforico con colorazione giallorossastra intensa; riscaldando il liquido perde il suo colore ed emette vapori d'acido benzoico.

L'*acetato* corrispondente si ottiene quantitativamente bollendo la dimetilcotoina con anidride acetica ed acetato sodico fuso. Dopo avere eliminato l'eccesso di anidride per distillazione a pressione ridotta e ripreso il residuo con acqua, si cristallizza quest'ultimo

dall'alcool. L'acetato di dimetilcotoina si presenta in aghetti bianchi, che fondono a 150°.

Il numero degli acetili è determinato dal seguente dosamento dell'ossimetile molto meglio che da un'analisi elementare.

0,1688 gr. di sostanza diedero 0,2569 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formala $C_{14}H_9O(OCH_3)_2(OC_2H_2O)$
OCH_3	20,07	19,74

Esso ha dunque la seguente costituzione :

$$\begin{array}{l} C_6H(CH_3)(OCH_3)_2(OC_2H_3O) \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$

e la sua formazione viene a confermare l' esattezza della formola della dimetilcotoina.

L' acetato di dimetilcotoina si scioglie nell' alcool e nell' etere; nell'acqua e negli alcali è insolubile, bollendolo con questi ultimi avviene saponificazione ed il liquido si tinge in giallo. Il cloruro ferrico non colora la sua soluzione idroalcoolica. L' acido nitrico ed il solforico danno reazione identiche e quelle che si ottengono colla sostanza madre.

La cotoina viene, come si vede, a compiere la serie degli eteri metilici della benzoilfloroglucina, che, tutti e tre, si rinvengono nelle cortecce di *Coto.*

$$\begin{array}{lll} C_6H_2(OCH_3)(OH)_2 & C_6H_2(OCH_3)_2OH & C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ CO & CO & CO \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5 \end{array}$$

Cotoina — Idrocotoina — Metilidrocotoina o Benzoilidrocotone.

Le due prime sostanze possono entrambe esistere in due forme isomeriche e perciò noi non possiamo affermare con certezza quale sia in esse la posizione degli ossimetili rispetto al gruppo benzoilico; la terza invece non permette simili isomerie e la sua costituzione non può essere che una sola. Non per tanto il signor O. Hesse scoprì nelle cortecce di Coto una sostanza, del tutto simile alla trimetilbenzoilfloroglucina ordinaria, che fonde a 115^0 invece che a 113^0 e che inoltre avrebbe un aspetto diverso da quello di quest'ultima. Per cercare di risolvere questa questione noi abbiamo preparato sinteticamente la trimetilbenzoilfloroglucina partendo dall'etere trimetilico della floroglucina e condensandolo, in soluzione benzoilica, col cloruro di benzoile in presenza di cloruro di zinco. In questo modo si ottiene realmente la metilidrocotoina completamente identica a quella naturale, il punto di fusione del prodotto artificiale è però 115^0. — I cristalli di questo vennero esaminati dal nostro amico il Prof. G. B. Negri ed egli trovò che essi erano di due specie; una forma monoclina identica a quella della metilidrocotoina ordinaria ed una forma trimetrica, che più raramente si riscontra nel prodotto naturale. Ciò fa supporre che la trimetilbenzoilfloroglucina sia dimorfa, perchè sarebbe difficile dare altrimenti una soddisfacente spiegazione di questo fatto. Noi però non vogliamo per ora pronunciarci definitivamente in proposito ed attendiamo per farlo che siano compiute le ricerche del Prof. G. B. Negri e le nostre.

Esame del prodotto di condensazione, che si ottiene dalla Cotoina per azione dell'anidride acetica.

(Etere monometilico della diossifenilcumarina).

Più sopra abbiamo fatto menzione di una sostanza cristallizzata in aghi gialli, che si forma assieme al diacetato di cotoina. Questo composto è esso pure un acetato d'un prodotto di condensazione della cotoina coll'acido acetico. I cristalli gialli, separati meccanicamente da quelli privi di colore dell'acetilcotoina, vennero fatti cristallizzare più volte dall'alcool; formano degli aghi lunghi o dei prismi splendenti, d'un colore giallo pallido e fondono, come s'è già detto, a 142^0.

Le analisi fatte con preparati diversi dettero numeri che conducono alla formola :

$$C_{18}H_{14}O_5 .$$

I. 0,2094 gr. di sostanza dettero 0,5310 gr. di CO_2 e 0,0872 gr. di H_2O.
II. 0,2026 gr. di sostanza dettero 0,5140 gr. di CO_2 e 0,0840 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per la formola $C_{18}H_{14}O_5$
	I.	II.	
C	69,16	69,19	69,68
H	4,62	4,61	4,51

La coincidenza fra i numeri trovati e quelli dedotti dalla formola, non è, come si vede, troppo buona, ma pure noi crediamo, per ragioni che esporremo più tardi, che il composto abbia la formola suindicata. È assai verosimile supporre che la sostanza non sia stata sufficientemente pura perchè la sua separazione dall'acetato di cotoina non è facile ad effettuarsi.

Con la formola adottata sta in buon accordo la quantità di ossimetile dosata col metodo di Zeisel, ammettendo la presenza di uno solo di questi gruppi nel composto in questione.

0,3258 gr. di sostanza dettero 0,2547 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{17}H_{11}O_4(OCH_3$
OCH_3	10.00	10,00

Questo composto è solubile nell' etere e nell' alcool, insolubile nell' acqua e nei carbonati alcalini. Bollito con gli alcali caustici viene saponificato. Col cloruro ferrico la sua soluzione idroalcoolica si colora in giallo bruno, massime a caldo, aggiungendo una goccia di acido cloridrico la colorazione scompare. L'acido nitrico scioglie la sostanza con colorazione bruna, per aggiunta d'acqua si ottiene una materia dello stesso colore. L'acido solforico dà una soluzione intensamente gialla, che non si modifica col riscaldamento; diluendo con acqua il liquido perde il suo colore e rimane limpido.

Supponendo che i cristalli, che fondono a 142°, siano l' acetato di una nuova sostanza, abbiamo tentato di saponificarli, per ottenere il composto fondamentale. La reazione riesce infatti bollendo l' acetato con potassa a ricadere. La liscivia si colora in giallo bruno ed emette un odore, che ricorda quello dell'acetofenone. Il liquido alcalino venne poi acidificato con acido solforico, che produce la separazione d'una materia fioccosa.

Questa fu raccolta su filtro e la soluzione, dopo essere stata neutralizzata nuovamente, venne svaporata a secco per andare alla ricerca dell'*acido acetico* che doveva essere in essa contenuto. Distillando il residuo con acido solforico, si ottenne realmente un liquido acido, in cui si potè provare l' esistenza di acido acetico nel modo consueto. Il prodotto della saponificazione, cristallizzato ripetutamente dall'alcool acquoso, fonde a 207°.

La sua composizione dovrebbe corrispondere alla formola:

$$C_{16}H_{12}O_4,$$

ammettendo che la saponificazione sia avvenuta secondo l' uguaglianza:

$$C_{16}H_{11}O_3 \,.\, C_2H_3O_2 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_{16}H_{12}O_4 \,.$$

Anche questo prodotto non dette all' analisi numeri sufficientemente esatti, ma pure crediamo che la formola da noi proposta sia la vera.

0,1972 gr. di sostanza dettero 0,5219 gr. di CO_2 e 0,0816 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{16}H_{12}O_4$
C	72,17	71,64
H	4,60	4,48

Il dosamento delll' ossimetile dette invece numeri soddisfacenti.

0,3148 gr. di sostanza dettero 0,2770 gr. di AgJ.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{15}H_9O_3 \,.\, OCH_3$
OCH_3	11,61	11,57

La nuova sostanza è insolubile nell' acqua, solubile nell' alcool, nell'etere, negli alcali caustici ed a caldo anche nei carbonati alcalini. Queste ultime soluzioni sono colorate in giallo. Il cloruro ferrico dà con la soluzione idroalcoolica una colorazione giallo bruna. Con gli acidi solforico e nitrico la nuova sostanza si comporta come l'acetato da cui fu ottenuta.

Nel dosare l'ossimetile col metodo di Zeisel, tanto noll' acetato fusibile a 142°, che nella sostanza madre, che fonde a 207°, abbiamo osservato, dopo terminata l'operazione, la separazione d'una materia cristallizzata in aghetti, dal liquido, che resta nel palloncino in cui viene eseguita la scomposizione coll'acido jodidrico.

Questi cristalli sono in entrambi i casi gli stessi e fondono, dopo conveniente purificazione, a 233-234°. Questo comportamento, che non abbiamo riscontrato finora in nessuna delle sostanze provenienti dalle cortecrie di Coto, che vengono tutte profondamente decomposte dell'acido jodidrico bollente, ci ha permesso di ottenere allo stato di perfetta purezza il composto fondamentale, di cui le due sostanze ora descritte, devono considerarsi quali derivati. Difatti è molto probabile, che le materie, che rendono impure le dette due sostanze e ne alterano la composizione, vengano distrutte dall'acido jodidrico; questo modo di saponificazione condurrebbe perciò direttamente, partendo tanto dall'uno che dall'altro prodotto, alla vera sostanza madre, scevra da ogni altra impurità. L'acido jodidrico elimina il metile dal composto fusibile a 207°, ed il metile e l'acetile contemporaneamente, dall'altro, che fonde a 142°.

Noi abbiamo operato nel preparare il composto fondamentale nel modo che si suole seguire nella determinazione dell'ossimetile col metodo di Zeisel; 2 gr. dell' acetato, fusibile a 142°, vennero bolliti a ricadere con 30 cc. di acido jodidrico, dal punto d' ebollizione 127°. Dopo poco tempo si avverte, oltre ai vapori di joduro metilico, l'odore di acido acetico e di acetofenone. L'operazione si compie in circa mezz'ora e dopo questo tempo si versa il contenuto del pallone nell'acqua. La sostanza, che si separa in aghetti, venne lavata con anidride solforosa e fatta cristallizzare dall'alcool, aggiungendo alla soluzione calda alcune goccie di acqua. Si ottengono così aghetti bianchi, sottilissimi, che fondono, come s'è detto, a 233-234°. Il rendimento è buonissimo.

La composizione del prodotto corrisponde alla formola: $C_{15}H_{10}O_4$

e i due composti menzionati avranno perciò probabilmente la sèguente costituzione :

$$C_{15}H_8O_2(OCH_3)(C_2H_3O_2) \quad e \quad C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OH)$$
p. f. 142° p. f. 207°

0,1580 gr. di sostanza dettero 0,4096 gr. di CO_2 e 0,0600 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{15}H_{10}O_4$
C	70,70	70,86
H	4,22	3,94

È solubile nell' alcool, massime a caldo, e neli' etere, insolubile nell'acqua. Si scioglie facilmente negli alcali e nei carbonati alcalini con colorazione gialla intensa; da queste soluzioni gli acidi riprecipitano la sostanza. Col cloruro ferrico si ottiene in soluzione idroalcoolica una colorazione giallo bruna, che scompare per aggiunta di acido cloridrico. Cogli acidi solforico e nitrico il nuovo composto si comporta come l'acetato, che fonde a 142°.

Esso conterrà, senza dubbio, due ossidrili liberi :

$$C_{15}H_8O_2(OH)_2 \quad ,$$

e questa formola viene confermata dall' esistenza del *diacetato,* $C_{15}H_8O_2(C_2H_3O_2)_2$, che si ottiene facilmente per ebollizione con anidride acetica ed acetato sodico. Dopo avere eliminato l'eccesso di anidride e ripreso il residuo con carbonato sodico, si fa cristallizzare la parte insolubile dall'alcool. L'acetato si presenta in aghi bianchi, che fondono a 183°.

L'analisi corrisponde alla suindicata formola.

0,2134 gr. di sostanza ne dettero 0,5278 gr. di CO_2 e 0,0814 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{14}O_6$
C	67,45	67,45
H	4,24	4,14

che venne confermata dalla seguente determinazione del peso molecolare eseguita col metodo di Raoult in soluzione acetica:

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare	
		trovato	calcolato
1,0510	0°,125	328	338

L'acetato è insolubile negli alcali ma viene saponificato per ebollizione con essi. Dà, in genere, le stesse reazioni della sostanza primitiva.

Fino a questo punto del lavoro noi credevamo sempre che la sostanza della formola:

$$C_{15}H_3O_2(OCH_3)(OH),$$

fusibile a 207° fosse un prodotto naturale che si accompagna alla cotoina nella vera corteccia di Coto. Recentemente però comparve un lavoro di St. von Kostanecki e Weber [1], i quali autori, per determinare la costituzione della *crisina*, preparavano dalla floro-gluciua e dall'etere benzoilacetico la *m-diossifenilcumarina*,

```
           CH   O
          //  \  /  \
   HO . C      C      CO
        |      ||     |
        |      C      |     ,
       HC             CH
         \\  /  \  //
           C      C
           .      .
          OH     C6H5
```

che è identica al composto da noi ottenuto per azione dell' acido jodidrico sulla sostanza che fonde a 207°. Di fatti il prodotto proveniente dalla floroglucina cristallizza come il nostro dall' alcool diluito in aghi bianchi, che fondono a 233-234°, mentre von Kostanecki e Weber trovarono il punto di fusione a 234-235°. Il diacetato preparato da noi fonde a 183° e quello della diossifenilcumarina a 181°.

(1) Berichte, XXVI, pag. 2906.

La sostanza da noi ricavata dalla cotoina della sopraindicata formola, che fonde a 207°, non è dunque altro che l' *etere monometilico della m-diossi-β-fenilcumarina*, in cui rimane ancora incerta la posizione dell'ossimetile.

Questa inattesa coincidenza fece tosto nascere in noi il sospetto che il derivato cumarinico, che noi avevamo ottenuto dalla cotoina per azione dell' anidride acetica, fosse non un prodotto naturale ma bensì una sostanza formatasi per azione della stessa anidride e dell' acetato sodico sulla cotoina, che non è altro che l' etere metilico della benzoilfloroglucina.

Sapendosi che la diossifenilcumarina si produce per condensazione della floroglucina coll'etere dell'acido benzoilacetico secondo la uguaglianza:

$$C_6H_3(OH)_3 + C_6H_5 . CO . CH_2 . COOH = C_6H_2(OH)_2 \begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ \quad\quad CO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH \\ \diagdown C \diagup\!\!\!\diagup \\ \quad \cdot \\ \quad C_6H_5 \end{array} + 2H_2O,$$

era naturale il supporre che un analogo processo potesse avvenire riscaldando la metilbenzoilfloroglucina (cotoina) con anidride acetica ed acetato sodico. La reazione potrebbe in questo secondo caso compiersi nel seguente modo:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3) . (OH_2) \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} + CH_3 . COOH = C_6H_2(OCH_3)(OH) \begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ \quad\quad CO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH \\ \diagdown C \diagup\!\!\!\diagup \\ \quad \cdot \\ \quad C_6H_5 \end{array} + 2H_2O.$$

E realmente la formazione dell' etere metilico della diossifenilcumarina deve essere così interpretata, perchè la cotoina greggia, fornitaci dalla casa E. Merck *non contiene* questa sostanza. Per convincerci di ciò abbiamo bollito la cotoina commerciale con acido jodidrico, che scompone profondamente la cotoina formando acido

benzoioo. Se fosse stato presente l' etere cnmarinico che fonde a 207°, esso avrebbe dovuto fornirci la cumarina che fonde a 335°. Noi non abbiamo ottenuto invece altro che acido benzoico. La controprova la trovammo poi nel comportamento della cotoina purissima, cioè di un campione di cotoina riottenuta dal suo diacetato. Anche da questo prodotto, come dalla cotoina del commercio, ritornò a formarsi oltre al diacetato, che fonde a 91-92°, anche l'altro composto che cristallizza in aghi gialli e fonde a 142°.

Queste esperienze dimostrano anco una volta l' esattezza della formola di costituzione da noi proposta per la cotoina ed indicano inoltre un mezzo per determinare la natura chimica di altri prodotti naturali.

Noi crediamo ad es. che la *maclurina* sia un derivato del benzofenone perchè essa pure dà coll'anidride acetica ed acetato sodico un prodotto di condensazione in luogo d'un semplice poliacetato.

Diremo in fine che ci riserviamo lo studio della cosidetta *Dicotoina* con cui sarebbe compiuta la serie delle sostanze scoperte fin' ora nella corteccia di *Coto* ed aggiungeremo che in seguito a certe esperienze, di cui faremo parola in altra occasione, abbiamo potuto confermare la formola della *Paracotoina*, da noi recentemente annunciata con riserva. Questo interessante composto, ha realmente la composizione da noi già attribuitagli:

$$C_{12}H_8O_4 ,$$

e la sua costituzione potrebbe essere la seguente:

$$(CH_2O_2):C_6H_3-C=CH-CH=CH-CO$$

(gli atomi C e CO estremi legati da O)

$$O$$

ossia quella d'una *biossimetilenfenilcumalina*:

```
                      CH
                    /    \\
                HC||      CH
                  ||      |
(CH2O2)C6H3 . C\\        /CO
                    \\  /
                     O
```

Questa supposizione, che noi naturalmente pubblichiamo con la più grande riserva, darebbe ragione di tutti i fatti finora descritti, la di cui discussione ci sembra ancora alquanto prematura.

Bologna, gennajo 1894.

Sopra un composto dell'acido picrico con l'anetol;

nota di G. AMPOLA.

(*Giunta il 4 aprile 1894*).

Avendo letto negli *Archives des sciences biologiques* di Pietroburgo (t. II, n. 1) una Nota di R. Goedikè sui composti che l'acido picrico forma coi fenoli, non mi è sembrato privo di un certo interesse di pubblicare lo studio da me fatto di un composto analogo che l'acido picrico forma con l'anetol.

L'esistenza di un tale composto era stata accennata da Paternò e Nasini (Gazz. chim. t. XIX, p. 208); per prepararlo si mischiano soluzioni equimolecolari fatte nell'alcool di acido picrico ed anetol; il liquido si colora in rosso intenso ed abbandonato all' evaporazione spontanea, deposita dei magnifici aghi di color rosso carminio, che asciugati fra carta, e quindi sotto una campana in presenza di cloruro di calcio si fondono a 60°.

Questo composto corrisponde alla formola :

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\C_3H_5\end{matrix}$$

come mostrano le seguenti determinazioni di azoto.

Infatti :

I. gr. 0,1953 di sostanza fornirono cc. 19,5 di azoto a 22° ed a 755 mm. di pressione;

II. gr. 0,1994 fornirono cc. 20 di azoto a 22° ed a 760 mm.

Cioè in 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Azoto	11,22	11,36	11,14

Il composto dell'anetol con l'acido picrico corrisponde perfettamente per le sue proprietà ai composti che l' acido picrico forma cogli idrocarburi della serie della naftalina, coi naftoli e con altri fenoli. Esso è solubile facilmente nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio, nella benzina, nell'etere di petrolio ecc.; però messo sopra un filtro e lavato con qualche so vente, e specialmente con l'etere di petrolio, viene così trasportato più facilmente l'anetolo, lasciando in libertà dell'acido picrico. Le soluzioni alcaline lo decompongono immediatamente in picrato, mettendo l'anetolo in libertà.

Abbandonato all' aria sopra carta da filtro va mano mano perdendo l'anetol, e finisce per lasciare l'acido picrico; naturalmente il suo colore va gradatamente sbiadendosi ed il punto di fusione si va elevando.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Azione della anidride acetica sopra l'acido succinico in presenza di cloruro di calcio;

nota di G. MAGNANINI e T. BENTIVOGLIO.

(*Giunta il 7 aprile 1894*).

In una ricerca, fatta da uno di noi, intorno all' azione del bromoacetone sopra l'acetilacetone in presenza di alcoolato sodico [1] venne dimostrato, che nell'azione dell'anidride acetica sopra l'acido levulinico ha luogo la formazione di un derivato del furfurano, sostituendosi, con ogni probabilità ed in una prima fase della reazione , due gruppi acetilici a due atomi di idrogeno dei metileni. L' anidride acetica può dunque, in opportune condizioni, sostituire ad uno o più atomi di idrogeno uniti a carbonio uno o più radicali acetilici.

Ci è sembrato che questo comportamento, notato assai raramente per le combinazioni della serie alifatica, sia meritevole di studio,

(1) Vedi *il bromoacetone in presenza di alcoolato sodico,* in questa Gazzetta 1893.

e noi abbiamo intrapreso ricerche aventi lo scopo di esaminare quali sono i casi in cui è possibile l' introduzione dell' acetile, e quindi la sintesi di derivati complessi paragonabili o no all' acido deidrodiacetillevulinico.

Diamo conto in questa notizia, del comportamento dell' acido succinico rispetto alla anidride acetica, a temperatura elevata. Noi abbiamo trovato che, in presenza di acetato di soda e cloruro di zinco, l'azione dell'anidride acetica si compie secondo la seguente reazione:

$$2C_4H_6O_4 + 3C_4H_6O_3 = 2C_8H_{10}O_2 + 4CO_2 + 5H_2O$$

e si ottiene, sebbene in piccola quantità, un olio volatile di odore caratteristico e la cui composizione corrisponde alla formola $C_8H_{10}O_2$. Riscaldando questo olio con ammoniaca in tubi chiusi, noi lo abbiamo trasformato quantitativamente in una sostanza azotata, la quale si forma secondo la seguente reazione:

$$C_8H_{10}O_2 + NH_3 = C_8H_{11}NO + H_2O$$

e che venne riconosciuta *identica all'αα'-dimetil-β-acetilpirrolo.*

La sostanza $C_8H_{10}O_2$ da noi ottenuta deve perciò venire considerata come l' αα'-dimetil-β-acetilfurfurano, e la sua formazione dall'acido succinico si compie in due fasi, le quali si possono esprimere nel seguente modo:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3.CO\,\boxed{O.CO.CH_3} \\ \quad CO_2\,\boxed{H}.CH-CH.CO_2H \\ \qquad\quad \boxed{H \quad H} \\ CH_3.CO-\boxed{\ O-\ }-CO.CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} \quad CO_2CO_2H\ .\ CH_3 \\ CH_3.CO.CH-CH.CO_2H \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \quad CH_3.CO \quad CO.CH_3 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3.CO.CH-CH.CO_2H \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \quad CH_3.CO \quad CO.CH_3 \end{array} = H_2O + CO_2 + \begin{array}{l} CH_3.CO.C - CH \\ \qquad\quad \| \qquad \| \\ \quad CH_3.C \quad C.CH_3 \\ \qquad\quad \diagdown \ \diagup \\ \qquad\quad\ \ O \end{array}$$

Ci siamo serviti per la preparazione dell' acetildimetilfurfurano

di una autoclave che ci venne somministrata dal dott. R. Muencke e nella quale abbiamo riscaldato, ogni volta, gr. 75 di acido succinico, 15 gr. di cloruro di zinco, 30 gr. di acetato di soda anidro e 300 gr. di anidride acetica, collocati entro apposito recipiente di caolino, ed abbiamo mantenuta costante la temperatura a 200-205° per un periodo di 8-9 ore consecutive. La massima pressione osservata nell'apparecchio durante il riscaldamento, fu di 40 atmosfere; e, cessato il riscaldamento, venne osservata a freddo, una pressione residua di 3-4 atmosfere. Distillato nel vuoto l'acido acetico e l'anidride rimasta inalterata, la massa venne trattata con acqua bollente e sottoposta alla distillazione in corrente di vapore. Venne così raccolto un olio facilmente volatile il quale, reso alcalino il liquido con carbonato di soda, venne estratto con etere e sottoposto alla distillazione. La maggior parte di esso bolle alla temperatura di 193-196° (760 mm.) e dette all'analisi risultati i quali si avvicinano a quelli richiesti dalla formola di un acetildimetilfurfurano:

Gr. 0,2718 di sostanza dettero gr. 0,6887 di CO_2 e gr. 0,1806 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_2$
C	69,1	69,56
H	7,37	7,24

Il rendimento anche nelle preparazioni meglio riuscite non supera il 5-5,5 % della quantità di acido succinico consumato. La nuova sostanza è olio di odore aggradevole, quasi insolubile nell'acqua a freddo e leggermente solubile a caldo; conserva costantemente un colore giallo chiaro ed assorbe avidamente il bromo trasformandosi in un prodotto bromurato che non venne studiato ulteriormente.

Assieme all'acetildimetilfurfurano, nell'azione dell'anidride acetica sopra l'acido succinico, si forma in minor quantità un olio molto denso, non volatile in corrente di vapore, e che resta mescolato alla resina nel pallone nel quale venne eseguita la distillazione. Estratto con acqua bollente da cui si separa per raffreddamento, si presenta come una materia vischiosa, trasparente, colorata in giallo-rossastro, e la natura della quale ci è ancora completamente sconosciuta.

Azione della idrossilamina sopra l'acetildimetilfurfurano.

La natura chetonica dell'acetildimetilfurfurano è dimostrata dal suo comportamento rispetto alla idrossilamina; noi abbiamo ottenuto facilmente l'ossima corrispondente, che è una sostanza solida della formola $C_8H_{11}NO_2$.

Vennero riscaldati in tubo chiuso gr. 3 di acetildimetilfurfurano con gr. 3 di cloridrato di idrossilamina e gr. 2 di carbonato sodico secco in soluzione di 23 gr. di alcool e 15 gr. di acqua per 3-4 ore alla temperatura di 150°.

Estratta l'ossima con etere, venne distillata a pressione ridotta; si ottenne così una massa semi-solida, che noi abbiamo spremuta fra carta per liberarla da una certa quantità di olio colorato, di odore pirrolico, e che venne sottoposta alla cristallizzazione dall'alcool diluito bollente. Si ottennero pagliette cristalline di colore argenteo, fusibili costantemente a 78° e le quali dettero all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,1479 di sostanza svilupparono nell' azotometro cc. 11,1 di azoto misurato alla pressione di 767 mm. di mercurio ed alla temperatura di 4°.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}NO_2$
N	9,38	9,13

Azione della ammoniaca sopra l'acetildimetilfurfurano.

Si riscaldarono 3 gr. di acetildimetilfurfurano con 12-15 cc. di ammoniaca liquida concentrata ($d = 0,905$) per 3-4 ore alla temperatura di 110-115°. Si ottenne per raffreddamento una massa cristallina che venne separata dal liquido per filtrazione e cristallizzata ripetutamente dall' acqua bollente. La sostanza ottenuta fonde costantemente a 94° e possiede tutte le proprietà dell' $\alpha\alpha'$-dimetil-β-acetilpirrolo. Presenta il medesimo odore, lo stesso punto di fusione, la medesima solubilità; dà egualmente con aldeide benzoica un prodotto di condensazione fusibile a 208°, e finalmente presenta come l'acetildimetilpirrolo la proprietà di dare un cloridrato pochissimo solubile e decomponibile dall'acqua. Questo cloridrato, che si ottiene trattando la sostanza con acido cloridrico concen-

trato, venne separato per filtrazione dalla soluzione acida, seccato sopra la potassa caustica, e sottoposto all'analisi :

Gr. 0,1679 di sostanza svolsero nell' azotometro. cc. 11,2 di azoto misurati alla pressione di 766 mm. di mercurio ed alla temperatura di 8°.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}NO$. HCl
N	8,26	8,07

Modena. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Marzo 1894.

Metaossiacetofenone e derivati;

nota di PIETRO BIGINELLI.

(*Giunta il 30 aprile 1894*).

Pubblicai nel 1890 una nota [1] in cui accennavo alla formazione dell'ortoossiaeetofenone per azione del metilcloroformio sul fenolo in presenza di soda o potassa caustica. Nonostante che i dati analitici mi portassero a tale formola pure non mi sono permesso di concludere con sicurezza per tale composto unicamente perchè non ho potuto ottenere i composti coll' idrossilamina e colla fenilidrazina come sogliono dare gli altri acetoni.

La pubblicazione di Gevekoht [2] sull'ortoossiacetofenone ottenuto partendo dall' etere ortonitrobenzoilacetico mi dimostrò l' identità del composto da lui ottenuto col mio per le sue proprietà fisiche e chimiche, ma neppure lui non fa cenno del composto che avrebbe dovuto ottenere colla fenilidrazina.

Pubblicazioni di Kehrmann [3], Hantzsch [4], Smith [5] e recen-

(1) Annali di chimica Vol XII, serie VI, 1890. — Gazz. chim. Vol. XXI, pag. 260.

(2) Annalen der chemie b. 221, 334.

(3) Berichte XXI, 3315.

(4) " XXIII, 2325—XXIV, 13,31.

(5) " XXIV, 4025.

temente di Balbiano e Marchetti [1] dimostrarono infine che derivati ortoalogenati, ortoalchilici e ortoossialchiliei non erano capaci di formare ossimé e idrazoni.

Diventava quindi di un certo interesse il sapere se questo fatto si verificava per tutti gli ossiacetofenoni oppure per i derivati orto solamente. Preparai per questo il derivato meta del quale la descrizione forma oggetto della presente nota.

Metanitroacetofenone.

Per la preparazione del metaossiacetofenone sono partito dal metanitroacetofenone. Questo composto è già stato ottenuto da Gevekoht (l. c.) per scomposizione dell'etere metanitrobenzoilacetico. L' autore accenna pure alla stessa formazione per nitrazione dell'acetofenone.

Io nella preparazione usai questo secondo metodo, e precisamente operando nel modo seguente, col quale ottenni il composto quasi quantitativamente:

Feci parecchie operazioni adoperando gr. 7-8 di acetofenone e gr. 70-80 di acido nitrico fumante. Si raffredda prima bene in acqua e ghiaccio la quantità di acido nitrico da adoperarsi, poi vi si aggiunge a poco a poco l' acetofenone e si ha cura di agitare continuamente e, mantenendo tutto in ghiaccio, si procura che la soluzione non si riscaldi. Anche dopo l'aggiunta della quantità pesata di acetofenone si agita ancora il liquido per 8-10 minuti sempre mantenendolo nell' acqua e ghiaccio. Dopo questo tempo si versa il tutto a poco a poco in un bicchiere contenente ghiaccio pesto. Si separa subito in questo modo un composto solido, di colore giallo-chiaro; si lascia però il tutto a sè fino a liquefazione di tutto il ghiaccio. In seguito si raccoglie su filtro e si lava con acqua fredda ripetutamente fino a che l'acqua di lavaggio non abbia più quasi reazione acida, e dopo compresso fra carta e asciugato bene, si fa cristallizzare dall'etere dal quale si deposita in prismetti di colore paglierino. Operando rigorosamente nel modo indicato si forma quasi esclusivamente del composto meta che fonde a 75-76^0 a differenza di quello di Gevekoht che fonde a 80-81.

[1] Gazz. ohim. XXIV, Vol. I, 8.

Metaamidoacetofenone.

Il metanitroacetofenone ben polverizzato si aggiunge a poco a poco in una soluzione di acido cloridrico al 20 % mantenuto fra 50-60° con stagno granulato. Lentamente tutto il metanitroacetofenone si scioglie per formazione del cloridrato del metaamidoacetofenone. Il liquido, dopo averlo separato dallo stagno in eccesso, si sottopone ad una corrente di idrogeno solforato per far precipitare tutto lo stagno che si trova in soluzione. Si separa per filtrazione il solfuro stannoso formatosi, ed il liquido che contiene il cloridrato del metaamidoacetofenone si concentra a bagno maria fino a principio di cristallizzazione.

Per raffreddamento della soluzione si depone il cloridrato della base in lamine micacee raggruppate, un po' gialle e solubilissime in acqua, le quali si scompongono verso i 167-168°.

All'analisi questo cloridrato fornì i seguenti risultati :

Gr. 0,4422 di sostanza diedero gr. 0,3683 di AgCl.

Da cui si ricava :

	trovato	calcolato per $C^8H^{10}ONCl$
Cl %	20,60	20,70

Questo risultato porta precisamente alla formola del cloridrato del metaamidoacetofenone

$$C_6H_4(NH^2HCl)(CO\cdot CH^3)$$

Questo cloridrato bollito con alcool a 98 % si eterifica probabilmente in parte, trasformandosi in un altro composto che contiene ancora acido cloridrico precipitabile col nitrato di argento. Esso è solubilissimo ancora in acqua ma non dà più precipitato nè coi carbonati alcalini nè cogli alcali caustici.

Se invece alla soluzione acquosa del cloridrato del metaamidoacetofenone si aggiunge una soluzione di potassa o soda caustica,

lascia deporre il metaamidoacetofenone libero, in lamine sottili di color paglierino le quali purificate dall'etere fondono a 93-94°.

Queste lamine diedero all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2142 di sostanza diedero CO^2 gr. 0,5573 e H^2O gr. 0,1346.

Gr. 0,2913 di sostanza diedero N secco 26 cc. a 14° e 756 mm.

Da cui cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per C^8H^9NO
C	70,95	71,11
H	6,97	6,66
N	10,60	10,37

Questi risultati portano alla formola del metaamidoacetofenone

$$C_6H_4(NH^2)-CO-CH^3$$

Questo composto non forma combinazione col cloruro di platino.

Metaossiacetofenone.

Se si tratta una soluzione acquosa del cloridrato del metaamidoacetofenone con una soluzione acquosa posta in leggiero eccesso della quantità equimolecolare di nitrito potassico, subito avviene intorbidamento della soluzione e quindi precipitazione del diazocomposto di colore rosso-scuro. Se questo composto si lascia nel liquido madre per qualche tempo, si scompone già a freddo svolgendo continuamente azoto. Si affretta la sua scomposizione se si riscalda alquanto il liquido, nel qual caso lo sviluppo di azoto diviene abbondante. Si formano in questo modo due sostanze di cui una di color rosso-scuro, amorfa, quasi insolubile in acqua e in etere e poco nell'alcool, l'altra invece ben cristallizzata e solubile in tutti i solventi.

Mediante trattamento con etere della soluzione acquosa prece-

dente si estrae una sostanza di color rosso-pallido che si rapprende dopo poco tempo in massa cristallina formata di piccoli aghi riuniti a mammellone i quali dopo purificati coll'etere fondono completamente fra 92-93°. Questo composto per riscaldamento incomincia però a dare segni di fusione già verso 90°, e il suo punto di fusione lo mantiene anche dopo una prima fusione.

All'analisi questi cristalli diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,2219 di sostanza fornirono CO^2 gr. 0,5726 H^2O gr. 0,1226.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^8O^2$
C	70,38	70,58
H	6,13	5,88

La formola a cui portano questi dati analitici corrisponde perfettamente a quella del metaossiacetofenone

$$C_6H_4(OH)\text{—}CO\text{—}CH^3$$

Questo composto possiede un leggiero odore fenico, si scioglie nelle soluzioni diluite di potassa o soda caustica, e da queste riprecipita inalterato per azione di una corrente di anidride carbonica. La sua soluzione idroalcoolica non altera per nulla la sua colorazione per aggiunta di percloruro di ferro.

Alcool ossifeniletilico secondario.

Il metaossiacetofenone avanti descritto l'ho sciolto in alcool metilico a freddo, poi aggiunsi acqua fino a principio di intorbidamento, e a questo punto trattai la soluzione così torbidiccia con amalgama di sodio al 2 %. Appena si aggiunge l'amalgama subito il liquido diventa limpido. Lasciai reagire per 10-12 ore. Dopo questo tempo, separai il liquido dal mercurio sottostante, lo feci

evaporare, aggiungendo un paio di volte acqua, fino a ridurlo a piccolo volume per scacciare completamente l'alcool metilico. Il liquido rimanente lo sottoposi ad una corrente di anidride carbonica per la quale si fece torbido e si separò una sostanza cristallina quasi bianca che estrassi con etere. Questa sostanza purificata coll'etere stesso cristallizza in piccoli prismi formanti una massa mammellonare che fondono a 116-117°.

Questi cristalli diedero i seguenti risultati analitici:

Gr. 0,2135 di sostanza fornirono CO^2 gr. 0,5424 H^2O gr. 0,1416.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{10}O^2$
C	69,28	69,56
H	7,36	7,24

Questa formula corrisponde all'equazione seguente:

$$C^8H^{10}O^2 = \underset{\text{metaossiacetofenone}}{C^8H^8O^2} + H^2$$

e quindi all' alcool ossifeniletilico secondario colla formola di costituzione seguente:

```
  /\OH
 |  |
  \/
  |  H
  C<
  |  OH
 CH³
```

Azione della fenilidrazina sul metaossiacetofenone.

Facendo agire a ricadere per 4-5 ore una soluzione eterea di gr. 1 di metaossiacetofenone con un piccolo eccesso sulla quantità calcolata di fenilidrazina sciolta pure in etere, anche dopo raffreddamento e col riposo di dodici ore della soluzione eterea non si verifica nessun fenomeno. Però se si tratta questa soluzione fredda con acido cloridrico diluito, si ottiene uu precipitato di cloridrato

di fenilidrazina che ho fatto ridisciogliere per aggiunta di acqua. La soluzione acquosa separata la feci evaporare a bagno maria ed il residuo seccato e pesato corrispondeva quasi al peso del cloridrato della fenilidrazina posta in eccesso. Da questo fatto argomentai che l'idrazoue del metaossiacetofenone si era formato e che si trovava sciolto nell'etere. Distillai l'etere a bagno maria senza lavarlo prima con acqua; ho osservato che la soluzione eterea a misura che si concentrava si colorava sempre più in rosso-scuro. A distillazione terminata ottenni un residuo oleoso di colore rosso scuro che per raffreddamento e dopo quasi dodici ore si rapprese quasi tutto in una massa solida cristallina, in cui si scorgevano nettamente due sostanze di cui una era il metaossiacetofenone riconoscibile anche a leggiero odore di fenolo. Lavai allora con etere per esportare la parte oleosa, ed una parte del residuo solido tentai di farlo cristallizzare dall' alcool diluito. Riconobbi che in questo modo avveniva scomposizione completa dell' idrazone ottenendo separazione e odore di fenilidrazina.

Feci allora ridisciogliere il rimanente in etere e, per ottenere cristallizzazione, feci evaporare a bagno maria parte del solvente. Ottenni dopo questo secondo riscaldamento un residuo che per raffreddamento in parte cristallizzò, ed era esclusivamente metaossiacetofenone.

Dunque la piccola quantità di acido cloridrico che conteneva la soluzione eterea per riscaldamento aveva scomposto tutto l' idrazone.

Modificai allora l'andamento nel seguente modo:

Dopo fatta bollire a ricadere la soluzione eterea per 4-5 ore, la feci raffreddare e poi la trattai con una soluzione diluitissima di acido ossalico. Ottenni in questo modo precipitato di ossalato di fenilidrazina che separai. Lavai una volta con acqua la soluzione eterea e, separata, la feci evaporare nel vuoto sopra acido solforico concentrato.

Ottenni anche in questo caso un residuo formato quasi esclusivamente da metaossiacetofenone.

Quindi anche l'acido ossalico in soluzione diluitissima aveva saponificato l'idrazone.

Sempre allo scopo di ottenere questo idrazone, modificai per la seconda volta il metodo, ovitando stavolta gli acidi.

Feci bollire a ricadere sempre per lo stesso tempo la soluzione eterea di metaossiacetofenone con un piccolo eccesso sulla quantità calcolata di acetato di fenilidrazina in presenza di carbonato di bario. Dopo lasciai a freddo la soluzione per 3-4 ore; la separai in seguito dal residuo, e a lento calore feci evaporare l'etere. Ottenni in questo modo un residuo sciropposo di colore rosso-scuro che per raffreddamento si rapprese in una massa solida costituita da cristalli di acetato di fenilidrazina e da metaossiacetofenone inalterato.

Da quanto ho esposto fin qui intorno all'azione della fenilidrazina sul metaossiacetofenone, si può concludere che, se dell'ortoossiacetofenone non fu assolutamente possibile ottenere nè ossima nè idrazone, pel metaossiacetofenone si può ammettere che si formi, ma un idrazone *labile* (così hanno chiamato Hantzsch e Smith le ossime instabili).

Quindi l'influenza degli ossidrili fenici sopra la formazione di tali composti, dimostra di essere molto maggiore di quella di qualunque altro radicale sostituente, inquantochè tutti questi radicali, a differenza degli ossidrili, già quando si trovano come gruppi sostituenti in posizione *meta* rispetto alla posizione del $\left(-C^{O}_{H}\right)$ aldeidico oppure del (—CO—) chetonico, permettono la formazione di ossime e di idrazoni.

Roma. Laboratorio di Chimica farmaceutica dell'Università.

Sulle diacidanilidi;

nota II di G. TASSINARI.

(*Giunta il 3 maggio 1894*).

A complemento di una mia nota precedente (Gazz. chim. XXIV, voi. I, pag. 61) nella quale esponevo i risultati dello studio di alcune diacidanilidi, aggiungo qui altre notizie che ho raccolto sullo stesso argomento, e che non trovansi nei lavori del signor Kay (Beri. Ber. XXVI, 2848, 2853) nè in quelli di Bistrzycki e

Ulffers (Berl. Ber. XXVII, 91) e di Ulffers e Janson (Berl. Ber. XXVII, 93).

Sulla diacetanilide.

Uno dei due acetili di questa sostanza in presenza di anilina, ammoniaca, acido cloridrico, ed alcole, si stacca con grande facilità dalla molecola per far posto ad un atomo d'idrogeno, mentre invece rimane solidamente attaccato in presenza di altre sostanze, come l'etere etilico, col quale la diacetanilide può essere scaldata fino a 170° senza notevole decomposizione. Ciò m' indusse a provare anche il comportamento dell'acido acetico.

Risulta dalle esperienze fatte che esso acido agisce in parte secondo questa equazione :

$$C_2H_4O_2 + C_6H_5N(C_2H_3O)_2 = C_4H_6O_3 + C_6H_5NHC_2H_3O$$

Per ora mi limito ad affermare questo, sperando in seguito di potere studiare quantitativamente l'andamento di questa reazione, e della sua reciproca.

Per constatare la presenza di acetanidride, anche in piccola quantità nell' acido acetico, mi sono valso del fatto che questa anidride, in presenza di anilina, forma istantaneamente, e senza bisogno di scaldare, dell'acetanilide, il che non avviene con acido acetico.

Così ho distillato frazionatamente l' acido acetico che era stato scaldato con diacetanilide, trascurando le ultime gocce. Ad un cm.^{3} di ogni frazione ho aggiunto una o due gocce di anilina, versando poi subito il liquido in dieci volumi d'acqua. Si è precipitata dell'acetanilide (p. f. 114°) che doveva necessariamente provenire da acetanidride, perchè, come ho detto, l' acido acetico solo non ne forma in tali condizioni, almeno in quantità dimostrabili con questo processo. S'intende che ho provato se le frazioni stesse precipitassero per diluizione con acqua.

In seguito a ciò sembrami, che, se per riscaldamento di olio di senape fenilico con acetanidride, non si forma diacetanilide, o solo assai poca, come già da tempo fu osservato dal prof. Kraft (Berl. Ber. XXV, 460) ciò sia dovuto all'azione che ho dimostrato esercitarsi dall'acido acetico sulla diacetanilide.

Sulla paraclordiacetanilide.

Mescolando soluzioni raffreddate di cloruro di calce in acqua, e di acetanilide in acido acetico si ottiene acetcloranilide (Bender, Berl. Ber. XIX, 2272); se invece si fa la miscela alla temperatura ordinaria, si ottiene solo della paracloracetanilide, che dopo un pajo di cristallizzazioni è già pura. P. f. 176-177°. Cloro °/₀ calcolato 20,94, trovato °/₀ 21,20.

La p-cloracetanilide così preparata, sottoposta al solito trattamento con anidride acetica ed acetato sodico a ricadere, si trasforma in p-clordiacetanilide. Questa sostanza è molto solubile in benzolo, alcool, ed etere, da cui può aversi in grandi cristallii Fonde a 66-67°.

	calcolato per $C_6H_4ClN(C_2H_3O)_2$	trovato
Cloro °/₀	16,73	16,80
Azoto „	6,61	7,01

Trattando la p-clordiacetanilide con un eccesso di soluzione $\frac{N}{10}$ di soda caustica a b. m. a circa 70°, essa fonde, poi agitando sembra sciogliersi, e dopo, d'un tratto, si separa la p-cloracetanilide. Determinando il titolo della soluzione alcalina si ottengono numeri esatti per un acetile.

Sulla metanitrodiacetanilide.

Scaldando a ricadere per alcune ore della metanitranilina con forte eccesso di acido acetico, e purificando il prodotto con cristallizzazioni dall'alcole e dall'acqua, e lavando anche con soda diluita, che asporta una materia colorante bruna, ottenni la metanitracetanilide in cristallini incolori fondenti a 152-153°. N °/₀ trovato 15,75, calcolato 15,55.

Siccome questi caratteri non coincidono con quelli che a questa sostanza attribuiscono Meyer e Stüber (Ann. d. Chem. 165, 173) i quali furono i primi ad ottenerla, e la descrissero in cristalli giallo d'oro, fondenti a 140-141°, poteva darsi che questa sostanza esistesse in due modificazioui. Mi sono convinto dei contrario, perchè

avendone preparata secondo il metodo dei citati autori, e cioè oon cloruro d'acetile, ottenni un prodotto giallino che dopo un pajo di cristallizzazioni dall'acqua diventava incoloro e fondeva a 152-153°.

Questa sostanza trattata con acetato sodico ed anidride acetica, da un diacetilderivato molto solubile in benzolo ed etere, dal quale può ottenersi in cristalli grandi ed incolori. Fonde a 76-77°.

calcolato per $C_6H_4NO_2N(C_2H_3O)_2$		trovato
Azoto %	12,61	13,00

Scaldando questo diacetilderivato per alcuni minuti con eccesso di soda caustica $\frac{N}{10}$, uno degli acetili si separa subito, e si precipita la m-nitracetanilide. Determinando il titolo della soluzione alcalina, si trovano numeri esatti per un acetile.

Sulla acetilossanilide.

Scaldando a ricadere per 12 ore 30 parti di ossanilide con 20 parti di acetato sodico e 100 parti di acetanidride e poi lasciando raffreddare, il misto si rapprende in massa cristallina. Filtrando a pressione si ottiene la massa sufficientemente scolorata. Nel filtrato rimangono resine nere ed una piccola quantità di sostanza cristallina, che forse è il diacetilderivato dell'ossanilide, ma di cui ebbi quantità insufficiente allo studio.

La massa estratta con benzina calda le cede la monoacetilossanilide, e la poca ossanilide inalterata rimane quasi tutta indisciolta. Per liberare il derivato acetilico dalla resina che la rende scura, lo si scioglie in anilina, e si precipita con alcole, e così si ottiene un prodotto incoloro.

La monoacetilossanilide è una polvere cristallina poco solubile nei solventi ordinarii, fonde a 197-198° circa.

calcolato per $C_{16}H_{14}O_3N_2$		trovato	
		I.	II
Carbonio %	68,08	67.88	—
Idrogeno „	4,96	4,79	—
Azoto „	9,92	10,30	10,35

Avendo visto che nelle diacetanilidi è possibile separare uno solo dei radicali acidi, che sono uniti al medesimo atomo d'azoto, ho cercato se ciò si verificava anche in questo caso, ma la reazione va in tutt'altro modo di quello da me aspettato.

Scaldando dolcemente l'acetilossanilide con soda caustica $\frac{N}{10}$ in eccesso, si vede la sostanza cambiare d'aspetto, rigonfiandosi. Si è formata una base, e nel liquido alcalino rimane l'acido ossalico.

Questa base separata dal liquido, sciolta in acido cloridrico, e riprecipitata con ammoniaca, impedendo ogni riscaldamento, si ha in polvere bianca. Essa cristallizza dall' alcole in aghetti incolori che fondono a 131-132°.

Contiene :		
	C %	80,12
	H „	6,98
	N „	13,15

Il suo cloroplatinato, asciugato ad 80° fino a peso costante lasciò Pt % 24,01.

Bollita con anidride acetica, e scacciata questa, rimane un olio da cui cristallizza dell'acetanilide.

Questi caratteri e questa composizione sono quelli della difeniletenilamidina (Wallach, Berl. Ber. XXV, 208) di cui la formola $C_{14}H_{14}N_2$ richiede

C %	80.00
H „	6,66
N „	13,33

ed il suo cloroplatinato Pt % 23,71.

Questa reazione può essere rappresentata in modo molto semplice dalla seguente equazione:

$$\begin{array}{l} CO-N(C_6H_5)C_2H_3O \\ | \\ CO-NHC_6H_5 \end{array} + 2NaOH = \begin{array}{l} C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-NH \end{array} \!\!\!> C-CH_3 + H_2O + C_2O_4Na_2$$

Ammettendo che fra l'acetanilide e l'anilina nell'atto in cui ven-

gono poste in libertà dalla soda, e sono per modo di dire allo stato nascente, avvenga condensazione secondo lo schema:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5-N-C-CH_3 \\
\qquad\;\; | \quad \| \\
\qquad\;\; H \quad O \\
\qquad\;\; H \\
C_6H_5-N-H
\end{array}
$$

Questa spiegazione ha riscontro in altri casi nei quali avviene condensazione fra un gruppo umido ed acetanilido.

Ho verificato che la reazione è quasi quantitativa, pesando la base, e certo questo è un buon metodo per ottenere la difeniletenilamidina.

Sulle acetilossatoluidi.

Essendo di un certo interesse il verificare se sia comune a tutte le ossanilidi il formare di preferenza dei monoacetilderivati, e se colla soda si possa da ognuno di essi ottenere le relative amidine con buona rendita, ho preparato la orto, e la paraossatoluide, e le ho acetilate col solito metodo.

La ortossatoluide dà un olio incristallizzabile, che non ho studiato, la paraossatoluide dà un monoacetilderivato, da cui con soda ho ottenuto la etenilparaditolilamidina.

Questa base cristallizza dall' alcole in aghetti incolori bene sviluppati, che fondono a 120-121^0.

	calcolato per $C_{16}H_{18}N_2$	trovato
C %	80,67	80,75
H „	7,66	7,69
N „	11,76	11,68

Spero di poter presto far seguire lo studio di altre anilidi di acidi bibasici.

Mantova. Laboratorio di chimica del R. Istituto Tecnico. Maggio 1894.

Ricerche sulla guanidina.

IV. Amidoguanidina e suoi derivati alchilici;

di G. PELLIZZARI e G. CUNEO.

(*Giunta il 9 maggio 1894*).

In un lavoro pubblicato nella Gazz. chim. it. 1891 vol. I, p. 330 ([1]) uno di noi descrisse un derivato della guanidina

$$C\begin{array}{l} \diagup NH\,.\,NHC_6H_5 \\ =NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

che fu chiamata *anilguanidina* (fenilamidoguanidina) e che si ottiene, sia per l'azione della cianamide sul cloridrato di fenilidrazina

$$C\begin{array}{l} \equiv N \\ \diagdown NH_2 \end{array} + NH_2\,.\,NHC_6H_5 = C\begin{array}{l} \diagup NH\,.\,NHC_6H_5 \\ =NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

come pure l'azione del carbonato di guanidina sopra il cloridrato di fenilidrazina

$$C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ =NH \\ \diagdown NH_2 \end{array} + NH_2\,.\,NHC_6H_5 = NH_3 + C\begin{array}{l} \diagup NH\,.\,NHC_6H_5 \\ =NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

Fu questo il primo derivato di una base non ancora conosciuta' l'*amidoguanidina*

$$C\begin{array}{l} \diagup NH\,.\,NH_2 \\ =NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

che fu poi ottenuta dal dottor J. Thiele ([2]) per riduzione di un

([1]) G. Pellizzari, " Ricerche sulla guanidina. I Anilguanidina.

([2]) Annalen der chemiè Band. 270, p. 1.

derivato della guanidina che dal Jousselin ([1]) fu descritto come *nitrosoguanidina*, ma che le ricerche del dottor Thiele (l. c.) e le nostre ([2]) mostrarono essere invece *nitroguanidina*. La costituzione dell'amideguanidiua ottenuta per riduzione del nitroderivato doveva naturalmente essere in relazione colla costituzione di questo prodotto. Nella nota sopra la nitroguanidina, uno di noi, pubblicando i resultati delle prime ricerche, non avendo argomenti sperimentali per discutere questa costituzione, senza pronunciarsi definitivamente ammise, come semplice ipotesi, che alla nitroguanidina spettasse la formula

$$C \begin{cases} \diagup NH_2 \\ = N . NO_2 \\ \diagdown NH_2 \end{cases}$$

Anche Franohimont ([3]) che ebbe a studiare la nitroguanidina ammise la stessa costituzione, basandosi sulle ricerche fatte da lui solo o in collaborazione col Klobbie, dalle quali appariva che, per nitrurazione diretta, le amidi non danno un prodotto nitrosostituito e che soltanto colle imidi si possono ottenere dei oorpi contenenti il gruppo $N . NO_2$.

Il dottor Thiele con una serie di belle e interessanti ricerche, sopra l'amidoguanidina venne invece alla conclusione che ad essa spettasse con molta probabilità la formula asimmetrica

$$C \begin{cases} \diagup NH . NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{cases}$$

e che perciò una identica costituzione si dovesse ammettere

$$C \begin{cases} \diagup NH . NO_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{cases}$$

per la nitroguanidina.

([1]) Compt. rend. **85**, p. 548; **88**, p. 814 e 1046.

([2]) Gazz. chim. ital. 1891, vol. II, p, 405.

([3]) Rev. trav. chem. P. B. **10**, p. 231.

La reazione fra la cianamide e la fenilidrazina, colla quale uno di noi era già arrivato ad un derivato di questa amidoguanidina, acquistava ora un nuovo interesse, giacchè oltre ad indicare un metodo generale di sintesi delle amidoguanidine sostituite, dava anche speranza di ottenere la sintesi dell'amidoguanidina, confermandone così la costituzione già ammessa dal Thiele.

Questo lavoro comprende :

a) Azione della cianamide sull'idrazina. — Sintesi dell'amidoguanidina

$$C\begin{cases} \equiv N \\ - NH_2 \end{cases} + NH_2 . NH_2 = C\begin{cases} - NH . NH_2 \\ = NH \\ - NH_2 \end{cases}$$

b) Azione della cianamide sulle idrazine primarie. — Sintesi delle amidoguanidine monosostituite

$$C\begin{cases} \equiv N \\ - NH_2 \end{cases} + NH . NHR = C\begin{cases} - NH . NHR \\ = NH \\ - NH_2 \end{cases}$$

c) Azione della cianamide sulle idrazine secondarie. — Sintesi delle amidoguanidine bisostituite.

In questo caso abbiamo due tipi di composti a seconda che si tratta di una idrazina secondaria asimmetrica

$$C\begin{cases} \equiv N \\ - NH_2 \end{cases} + NH_2 . N\begin{cases} R \\ R \end{cases} = C\begin{cases} - NH . N\begin{cases} R \\ R \end{cases} \\ = NH \\ - NH_2 \end{cases}$$

oppure di una idrazina secondaria simmetrica

$$C\begin{cases} \equiv N \\ - NH_2 \end{cases} + NHR . NHR = C\begin{cases} - NR . NHR \\ = NH \\ - NH_2 \end{cases}$$

Amidoguanidina

$$C\begin{cases}NH.NH_2\\=NH\\NH_2\end{cases}$$

Grammi 12 di monocloridrato di idrazina e gr. 9 di cianamide con 250 cc. di alcool furono messi in un matraccio connesso con un refrigerante a ricadere. La cianamide si scioglie facilmente nell' alcool, ma il cloridrato di idrazina vi si scioglie pochissimo ; e nell' ebullizione del liquido la parte indisciolta rimane fusa sotto l'alcool, sciogliendosi mano a mano che la reazione si compie. La reazione si compie perciò un po' lentamente e soltanto dopo 24 ore di ebullizione tutto il cloridrato di idrazina era sciolto e saggiando una porzione del liquido col nitrato argentico ammoniacale si constatò che non vi era più cianamide libera [1]. Accertato così che la reazione è compiuta, si evapora a b. m. una certa quantità del solvente e per raffreddamento della soluzione si separano dei bei cristalli prismatici trasparenti, incolori fus. a 162-163^0 di *cloridrato di amidoguanidina* CN_4H_6 , HCl.

Gr. 0,3138 di sostanza dettero CO_2=gr. 0,123 e H_2O=gr. 0,1766,

Gr. 0,1056 di sostanza dettero 45 cc. di azoto a 9^0,5 e 743 mm. corrispondenti a 42,52 cc. a 0^0 e 760 mm.; ossia N=gr. 0,05344.

Gr. 0,1760 di sostanza nel dosamento del cloro col metodo di Volhard consumarono 15,8 cc. di soluzione $\frac{NO_3Ag}{10}$ corrispondenti a Cl = 0,05609.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per CN_4H_6 , HCl
C =	10,68	10,85
H =	6,25	6,33
N =	50,61	50,68
Cl=	31,87	32,13

[1] Finchè vi è cianamide libera, appena si mette il nitrato d'argento ammoniacale si nota subito la formazione del noto precipitato giallo di cianamide argentica e soltanto dopo alcuni momenti comincia la riduzione dovuta all'idrazina o all'amidoguanidina.

Le proprietà di questo cloridrato corrispondono perfettamente a quelle del cloridrato di amidoguanidina descritto dal Thiele. Per meglio identificare le due basi ed escludere ogni dubbio di isomeria abbiamo studiato qualche altro composto ed abbiamo trovato composizione e caratteri perfettamente concordanti con quelli descritti dal Thiele.

Il cloroplatinato $(CN_4H_6 , HCl)_2PtCl_4$ non si può ottenere in soluzione acquosa, giacchè rapidamente questa imbrunisce e si ha sviluppo gassoso. Dalla soluzione alcoolica si ottenne in polvere cristallina gialla fusibile con decomposizione a 146°.

	trovato %	calcolato
Pt=	34,70	34,77

Nitrato CN_4H_6 , NO_3H fu preparato dal cloridrato per doppia decomposizione col nitrato d'argento. Separato il cloruro d'argento ed evaporata la soluzione si ebbe in grandi lamine poco solubili nell'acqua fusibili a 144°.

Gr. 0,1090 di sostanza dettero 47,2 cc. d'azoto a 9°,5 e 742 mm. corrispondenti a 43,1 cc. di azoto a 0° e 760 mm.; ossia N = gr. 0,05582.

	trovato %	calcolato
N=	51,21	51,09

Trattato col nitrato di rame ed acetato sodico dette il noto composto violetto di *nitrato di amidoguanidina ramica* e coll' aldeide benzoica si preparò il *nitrato di benzalamidoguanidina* in forma di piccoli cristalli fus. a 158° come il Thiele aveva già descritto.

Gr. 0,1516 di nitrato di benzalamidoguanidina dettero 39,8 cc. di azoto a 9° e 743 mm. corrispondenti a 37,6 cc. di azoto a 0° 760 mm.; ossia N = gr. 0,04716.

	trovato %	calcolato
N=	31,11	31,11

Ecco infine un confronto dei punti di fusione di composti dell'amidoguanidina ottenuta dalla ciamide e dalla nitroguanidina.

	dalla nitroguanidina	dalla cianamide
Cloridrato di amidoguanidina	163°	162°
Nitrato "	144°	144°
Picrato "	181°	181°
Nitrato di benzalamidoguanidina	158°	158°

Abbiamo cercato di ottenere il cloridrato di amidoguanidina per azione dei sali di indrazina sul carbonato di guanidina, similmente a quanto uno di noi aveva già fatto per la fenilamidoguanidina; ma siamo invece arrivati ad altri prodotti che forse studieremo in seguito. Abbiamo pure tentato di ottenere l'idrozodicarbonamidina per addizione della cianamide all'amidoguanidina

$$\underset{\underset{NH}{\|}}{HN_2 . C} . NH . NH_2 + CN . NH = NH_2 . \underset{\underset{NH}{\|}}{C} . NH . NH . \underset{\underset{NH}{\|}}{C} . NH_2$$

Ma per quanto si siano variate le condizioni dell'esperimento non siamo riusciti ad una tale addizione.

Amidoguanidine monosostituite.

Abbiamo già detto come uno di noi ottenne la *fenilamidoguanidina* e quindi per tutto ciò che riguarda questo composto rimandiamo alla citata memoria. Intanto abbiamo preparato altri derivati monosostituiti dell'amidoguanidina di cui diamo qui la descrizione.

o-Tolilfenilamidoguanidina

$$C \begin{cases} NH . NHC_7H_7 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Quantità equimolecolari di cianamide e cloridrato di *o*-tolilidrazina furono disciolte nell' alcool bollente e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per circa 25-30 ore e cioè fino a che una prova fatta sopra una piccola quantità del liquido non desse più la reazione della cianamide col nitrato d' argento ammoniacale. Fu di-

stillata allora la massima parte dell'alcool e dopo un po' di tempo, dal liquido molto denso che si era ottenuto, si depositò un'abbondante quantità di cristalli, i quali raccolti sul filtro furono purificati con ripetute cristallizzazioni dall'acqua. Questo prodotto è il *cloridrato di o-tolilamidoguanidina* $CN_4H_5 . C_7H_7$, HCl il quale si presenta in forma di cristalli prismatici grossi, lucenti, duri di un colore roseo chiaro riuniti insieme a grandi masse e fusibili a 212°.

Gr. 0,6803 di sostanza seccata nel vuoto dettero nel dosamento del cloro gr. 0,48412 di cloruro d'argento.

Da cui si ha in 100 parti :

	trovato	calcolato
Cl=	17,49	17,70

Questo sale è discretamente solubile nell' acqua e nell' alcool a freddo; molto solubile a caldo; poco solubile nell' acido cloridrico concentrato; insolubile nell'etere, nella benzina, nel cloroformio e nel solfuro di carbonio.

Nitrato di o-tolilamidoguanidina $CN_4H_5 . C_7H_7$, NO_3H. — Fu ottenuto per doppia decomposizione in soluzione acquosa di cloridrato della base col nitrato di piombo. Se il solvente è in quantità sufficiente, il nitrato della base rimane disciolto e perciò colla filtrazione si separa la maggior parte del cloruro di piombo formatosi. Quel po' di piombo che può essere rimasto nel liquido si precipita coll'idrogeno solforato e quindi per concentrazione della soluzione si ottiene il nitrato in bei aghetti incolori fus. a 206°,5.

Gr. 0,1497 di sostanza dettero 38,7 cc. di azoto a 11° e 754 mm. corrispondenti a 36,9 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,046287.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
N=	30,91	30,83

È pochissimo solubile a freddo e molto a caldo nell' acqua e nell'alcool; insolubile nell'etere, nel cloroformio e nella benzina.

Cloroplatinato di o-tolilamidoguanidina $(C_8N_4H_{12}$, $HCl)_2PtCl_4$ precipita in bellissimi aghetti gialli dalla soluzione acquosa del cloridrato per aggiunta di cloruro platinico.

Gr. 0,2448 di cloroplatinato seccato a 100° dettero Pt=gr. 0,0646,

	trovato %	calcolato
Pt=	26,88	26,37

Picrato di o-tolilamidoguanidina $C_8N_4H_{12} . C_6H_3N_3O_7$. — Questo sale si ottiene per aggiunta di acido picrico e di un picrato alla soluzione acquosa del cloridrato di tolilamidoguanidina. Fu cristallizzato dall' acqua bollente, in cui è poco solubile anche a caldo, e si ebbe in forma di stupendi aghi lunghi, gialli, aggruppati fra loro e fusibili a 206°.

Gr. 0,1698 di sostanza fornirono CO_2=gr. 0,2636 e H_2O=gr. 0,0636.

Gr. 0,307 di sostanza fornirono 66,6 cc. di azoto a 22° e 759 mm. corrispondenti a gr. 0,0771 di azoto.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
C=	42,34	42,74
H=	4,16	3,82
N=	25,11	24,93

Cloridrato di o-tolilidrazina e carbonato di guanidina.

Le due sostanze, analogamente a quanto fu descritto per il cloridrato di fenilidrazina e il carbonato di guanidina, reagiscono fra loro dando luogo alla formazione del *cloridrato di o-tolilamidoguanidina*

$$C\begin{cases}NH_2\\=NH\\NH_2\end{cases} + NH_2 . NHC_7H_7 = NH_3 + C\begin{cases}NH . NHC_7H_7\\=NH\\NH_2\end{cases}$$

Il rendimento però è assai scarso e il prodotto è molto impuro. Ciò è dovuto a diverse reazioni secondarie che avvengono contemporaneamente e la causa di ciò sta nel fatto che il carbonato di guanidina non fonde, ma si decompone al calore e quindi male si presta a reagire col cloridrato della idrazina. S'intende pure come reazioni simili si compiano tanto più difficilmente quanto più alta è la temperatura di fusione del cloridrato della base e ciò spiega

come coi cloridrati di *p*-tolilidrazina e di α- e β-naftilidrazine non si abbiano avuti i corrispondenti prodotti.

Quantità equimolecolari di cloridrato di *o*-tolilidrazina e carbonato di guanidina furono intimamente mescolate e scaldate in una bevuta a bagno di acido solforico. La temperatura del bagno fu portata rapidamente a 150-160° e si mantenne così per circa un'ora, sviluppandosi in tali condizioni una grande quantità di ammoniaca. Il prodotto della reazione, dopo il raffreddamento, è costituito da una massa scura solida, che fu trattata a caldo con acqua acidulata con acido cloridrico, e per filtrazione si separò una notevole quantità di sostanza scura resinosa.—La soluzione cloridrica depose poi dei cristalli di *o*-tolilamidoguanidina, i quali dopo alcune cristallizzazioni dall'acqua fondevano a 212° ma erano ancora colorati in rosso scuro: del resto si mostrano identici a quelli ottenuti dalla cianamide. Una parte fu trasformata in cloroplatinato che all'analisi dette il seguente resultato:

Gr. 0,2094 di sostanza fornirono gr. 0,0546 di platino.

	trovato	calcolato per $(C_8N_4H_{12} . HCl)_2PtCl_4$
Pt=	26,08	26,37

p-Tolilamidoguanidina

$$C \begin{cases} NH . NHC_7H_7 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Quantità equimolecolari di cianamide e cloridrato di *p-tolilidrazina* furono disciolte a caldo nell'alcool e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per circa 30 ore. Terminata la reazione si scacciò a b. m. la massima parte dell'alcool e si aggiunse un po' d'acqua e di acido cloridrico: tosto si depose il prodotto della reazione ben cristallizzato, il quale poi, raccolto sul filtro fu purificato cristallizzandolo nell'acido cloridrico diluito e decolorandolo col carbone animale.

Il *cloridrato di p-tolilamidoguanidina* $CN_4H_5 . C_7H_7$, HCl così ottenuto è una sostanza ben cristallizzata in forma di pagliette lucenti fus. a 196°,5.

Gr. 0,4617 di sostanza disseccata nei vuoto e sulla calce fornirono gr. 0,3292 di cloruro d'argento, corrispondente a Cl=gr. 0,0814.

	trovato $^0/_0$	calcolato
Cl=	17,63	17,70

È solubilissimo nell' acqua e nell' alcool : molto meno solubile nell'acido cloridrico concentrato; discretamente solubile nell' etere caldo; insolubile nella benzina e nel cloroformio.

Nitrato di p-tolilamidoguanidina $C_8N_4H_{12}$, NO_3H fu ottenuto col metodo procedentemente descritto, mescolando cioè quantità equivalenti di cloridrato della base e nitrato di piombo disciolti nell'acqua calda. Siccome il nitrato di *p*-tolilamidoguanidina, specialmente a freddo, è poco solubile nell'acqua non potè essere separato dal cloruro di piombo e convenne portare tutto il liquido a secchezza a b. m. e riprendere il nitrato coll'alcool caldo. La soluzione alcoolica fu trattata con un po' di acido solfidrico per togliere quelle traccio di piombo che conteneva e quindi per concentrazione si ottenne il nitrato di *p*-tolilamidoguanidina in laminette incolore, lucenti fus. a 181^0. Nell'acqua è poco solubile; nell'alcool si scioglie benissimo a caldo e poco a freddo.

Gr. 0,208 di sostanza fornirono 53 cc. di azoto a 13^0 e 759 mm., corrispondenti a 50,52 cc. a 0^0 e 760 mm.; ossia N=gr. 0,06337

	troveto $^0/_0$	calcolato
N=	30,46	30,83

Cloroplatinato di p-tolilamidoguanidina $(C_8N_4H_{12} . HCl)PtCl_4$. — Si separa sotto forma di bei cristalli di un colore rosso aranciato aggiungendo il cloruro platinico ad una soluzione acquosa del cloridrato della base.

Gr. 0,1827 di sostanza seccata a 100^0 dettero gr. 0,0481 di Pt.

	trovato $^0/_0$	calcolato
Pt=	26,32	26,37

Picrato di p-tolilamidoguanidina $C_8N_4H_{12} . C_6H_3O_7N_3$ precipita dalla soluzione del cloridrato mediante aggiunta di una soluzione di acido picrico, come polvere cristallina gialla. Cristallizzato del-

l' alcool acquoso si ottiene in cristalli aghiformi, gialli, fusibili a 212°.

Gr. 0,1968 di sostanza dettero CO_2=gr. 0,311 e H_2O=gr. 0,0728.

Gr. 0,1600 di sostanza dettero 35,6 cc. di azoto a 23° e 763 mm., corrispondenti a

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
C=	43,00	42,74
H=	4,11	3,82
N=	25,00	24,93

α-Naftilamidoguanidina

$$C{=}NH \begin{cases} NH\,.\,NHC_{10}H_7 \\ NH_2 \end{cases}$$

Il cloridrato di α-naftilidrazina impiegato in questa reazione fu purificato cristallizzandolo dall' alcool, giacchè quello fornitoci da una casa di prodotti chimici fu trovato molto impuro. La reazione fu fatta nel solito modo, cioè facendo bollire a ricadere la soluzione alcoolica del cloridrato di α-naftilidrazina e di cianamide: la reazione durò 22 ore circa e concentrando la soluzione si separarono dei cristalli di

Cloridrato di α-naftilamidoguanidina $CN_4H_5 . C_{10}H_7$, HCl.—Una gran parte del prodotto rimane però disciolto nel liquido denso dove si formarono i cristalli. Trattando questo sciroppo con poca acqua si separa della materia resinosa scura che si toglie colla filtrazione. Aggiungendo acido cloridrico concentrato alla soluzione filtrata dopo un poco di tempo si separa un'altra quantità di cloridrato. Purificato con successive cristallizzazioni dell'acqua si ottenne in piccoli cristalli bianchi fus. a 166° che lasciati all' aria lentamente imbruniscono. Sono molto solubili nell'acqua, nell'alcool e nell'etere; poco solubili nell'acido cloridrico; insolubili nella benzina e nel cloroformio.

Gr. 0,3454 di sostanza fornirono gr. 0,2123 di cloruro d' argento corrispondenti a Cl = gr. 0,0525.

	trovato %	calcolato
Cl=	15,17	15,01

Cloroplatinato di α-naftilamidoguanidina $(C_{11}N_4H_{12}, HCl)PtCl_4$.— Dalla soluzione acquosa del cloridrato si ottiene in polvere gialla cristallina e all'analsi dette il seguente resultato :
Gr. 0,2536 di sostanza fornirono gr. 0,0608 di platino.
E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
Pt=	23,97	24,02

β-*Naftilamidoguanidina*

$$C \begin{cases} NH\ .\ NHC_{10}H_7 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Il cloridrato di β-naftilidrazina e la cianamide furono fatte reagire in soluzione alcoolica nel solito modo per circa 20 ore. Concentrando la soluzione si ottenne una massa di cristalli assai colorati in rosso di

Cloridrato di β-naftilamidoguanidina $CN_4H_5C_{10}H_7$, HCl. — Fu purificato con ripetute cristallizzazioni dall' acqua bollente e si ottenne così in minuti cristallini leggermente colorati in rosso. Non ha punto di fusione ben determinato : rammollisce, si aggruma e fra 250-260° si decompone lasciando un residuo bruno. È difficilmente solubile a freddo nell' acqua, discretamente a caldo; solubilissimo nell'alcool, insolubile negli altri comuni solventi.
Gr. 0,4296 di sostanza dettero gr. 0,2641 di cloruro di argento corrispondenti a Cl = gr. 0,0653.
E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
Cl=	15,20	15,01

Nitrato di β-naftilamidoguanidina $C_{11}N_4H_{12}$, NO_3H si ottiene dal cloridrato per doppia decomposizione col nitrato di piombo. È in minuti cristalli leggermente colorati in rossastro, che fondono a

230° e che sono poco solubili a freddo nell' acqua e oell' alcool e molto solubili a caldo.

Gr. 0,2861 di sostanza dettero 62,2 cc. di azoto a 12° e 766 mm. corrispondenti a 60 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,0752.

	trovato °/₀	calcolato
N=	26,30	26,61

Cloroplatinato di β-naftilamidoguanidina $(C_{11}N_4H_{12}, HCl)_2PtCl_4$. — Dalla soluzione acquosa del cloridrato della base per aggiunta di cloruro platinico si ottiene in polvere cristallina rosso arancione.

Gr. 0,507 di sostanza seccata a 100 diedero gr. 0,124 di platino.

	trovato °/₀	calcolato
Pt=	24,45	24,02

Picrato di β-naftilamidoguanidina $C_{11}N_4H_{12} . C_6H_3N_3O_7$. — Si ottiene in polvere gialla cristallina aggiungendo acido picrico alla soluzione acquosa del cloridrato della base. È pochissimo solubile nell'acqua, molto nell'alcool.

Gr. 0,2033 di sostanza fornirono CO_2=gr. 0,3527 e H_2O=gr. 0,0714.

Gr. 0,1527 di sostanza fornirono 31,4 cc. di azoto a 26,5 e 760 mm. corrispondenti a 30 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,03463.

E in parti centesimali :

	trovato	calcolato
C=	47,31	47,55
H=	3,90	3,49
N=	22,68	22,84

Le tolilamidoguanidine e le naftilamidoguanidioe non si possono ottenere libere e quando si tenta di separarle dai loro sali si alterano prontamente. I sali di queste amidoguanidine riducono il nitrato d'argento ammoniacale. Non reagiscono coll'aldeide benzoica e con l'acetato di rame danno dei precipitati scuri amorfi e non ben definiti.

Amidoguanidine bisostituite.

Per estendere il metodo sintetico di preparazione delle amido-

guanidine anche a qualche esempio di amidoguanidine bisostituite, abbiamo fatto agire la cianamide sopra i cloridrati della α-etilfenilidrazina (etilfenilidrazina asimmetrica) e dell'idrazometilfenile (metilfenilidıazina simmetrica). I prodotti ottenuti, mentre rappresentano due derivati bisostituiti dell'amidoguanidina, differiscono fra loro in ciò, che mentre coll'α-etilfenilidrazina si arriva ad una amidoguanidina in cui i due idrogeni del gruppo NH_2 aggiunto alla guanidina sono sostituiti dai due radicali alcoolici

$$C\begin{array}{l} \diagup NH \,.\, N\begin{array}{l}\diagup R \\ \diagdown R_1\end{array} \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

coll'idrazometilfenile si ottiene uua amidoguanidina i cui due idrogeni sostituiti dai radicali alcoolici appartengono a due differenti atomi di azoto

$$C\begin{array}{l} \diagup NR \,.\, NHR_1 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

In quanto alla posizione relativa dei radicali alcoolici, in questi due tipi di amidoguanidine bisostituite, nessun dubbio può nascere su quelle che si ottengono dalle idrazine secondarie asimmetriche, giacchè l'addizione della cianamide non può farsi che sopra il gruppo NH_2 dell'idrazina

$$C\begin{array}{l} \equiv N \\ \diagdown NH_2 \end{array} + NH_2 \,.\, N\begin{array}{l}\diagup R \\ \diagdown R_1\end{array} = C\begin{array}{l} \diagup NH \,.\, N\begin{array}{l}\diagup R \\ \diagdown R_1\end{array} \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

Conosciuta pure sarà la posizione relativa dei radicali alcoolici nelle amidoguanidine del secondo tipo quando le idrazine secondarie simmetriche, dalle quali si ottengono, abbiano due radicali eguali

$$C\begin{array}{l} \equiv N \\ \diagdown NH_2 \end{array} + NHR \,.\, NHR = C\begin{array}{l} \diagup NR \,.\, NHR \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

Ma se però, come nel caso dell'idrazometilfenile,

$$NHCH_3—NHC_6H_5$$

i due radicali alcoolici sono differenti, allora a seconda che la cianamide si addiziona ad un atomo di azoto piuttosto che all' altro possono formarsi due composti differenti

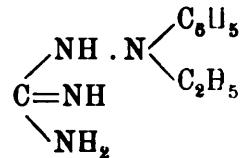
I.	II.
$C{\left\{\begin{array}{l}NCH_3\,.\,NHC_6H_5\\=NH\\NH_2\end{array}\right.}$	$C{\left\{\begin{array}{l}NC_6H_5\,.\,NHCH_3\\=NH\\NH_2\end{array}\right.}$
fenilamidometilguanidina	metilamidofenilguanidina

Benchè noi non abbiamo ancora intrapresa nessuna indagine per stabilire con sicurezza quale delle due formule spetti al composto ottenuto, pure per alcune considerazioni generali crediamo, con molta probabilità, che esso rappresenti la *fenilamidometilguanidina*.

Se partendo dall'idrazina, che è una base biacida, noi osserviamo le variazioni di questa funzione per la sostituzione dell' idrogeno coi radicali alcoolici grassi, troviamo che essa rimane invariata coi radicali alcoolici grassi, mentre i radicali aromatici la diminuiscono o la fanno totalmente sparire.

$NH_2\,.\,NH_2$	Idrazina	—base biacida
$NH_2\,.\,NHCH_3$	Metilidrazina	—base biacida
$NH_2\,.\,N(CH_3)_2$	Dimetilidrazina	—base biacida
$NH_2\,.\,NHC_6H_5$	Fenilidrazina	—base monoacida
$NH_2\,.\,N(C_6H_5)_2$	Difenilidrazina	—base monoacida
$C_6H_5NH\,.\,NHC_6H_5$	Idrazobenzolo	—sostanza indifferente

Perciò le proprietà basiche dell'idrazometilfenile $CH_3NH.NHC_6H_5$ (base monoacida) devono dipendere dall'azoto che contiene il metile e quindi ad esso dove addizionarsi la cianamide.

Etilfenilamidoguanidina

La α-etilfenilidrazina impiegata in questa preparazione fu otte-

nata col metodo di Philips (1) e quindi venne trasformata in cloridrato. La reazione colla cianamide si compie con maggior difficoltà che negli altri casi: occorre perciò adoperare una soluzione molto concentrata delle due sostanze e prolungare la ebullizione per molto tempo. Si presero 1 p. di cianamide, 3 p. di cloridrato di etilfenilidrazina sciolte in 6 p. di alcool e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per circa 40 ore. Il prodotto era un liquido sciropposo dal quale non fu possibile di ricavare allo stato solido cristallizzato il cloridrato della amidoguanidina formata. Col cloruro platinico si potè ottenere un cloroplatinato giallo fioccoso fusibile con decomposizione a 150° e che all' analisi dette un resultato soddisfacente per la *etilfenilamidoguanidina*.

Gr. 0,2986 di cloroplatinato dettero gr. 0,075 di platino.

	trovato %	calcolato per $(C_9N_4H_{14} . HCl)_2PtCl_4$
Pt=	25,11	25,45

Il sale che meglio si ottiene e si purifica è il

Picrato di etilfenilamidoguanidina $C_9N_4H_{14}$, $C_6N_3H_3O_7$. — Esso precipita quando al prodotto della reazione, diluito in un poco di acqua, si aggiunge una soluzione acquosa di acido picrico. Questo picrato fu purificato cristallizzandolo diverse volte dall'alcool, separando così un altro picrato che vi è contenuto in piccola quantità e che è in pagliette lucenti fus. a 269°, mentre il picràto di etilfenilamidoguanidina è in cristalli prismatici, duri di un colore rosso-aranciato e fus. a 224°.

I. gr. 0,2734 di sostanza dettero CO_2 = gr. 0,4450 e H_2O = gr. 0,1180.

II. gr. 0,2054 di sostanza fornirono 40,6 cc. di azoto a 9° e 760 mm. corrispondenti a 39,3 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N = gr. 0,04929.

III. gr. 0,199 di sostanza fornirono 39 cc. di azoto a 9° e 760 mm. corrispondenti a 37,98 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N = gr. 0,04764.

(1) Annalen 252, 270.

E in parti centesimali:

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	per $C_9N_4H_{14}C_6H_3N_3O_7$
C=	44,39	—	—	44,22
H=	4,31	—	—	4,17
N=	–	21,00	23,94	24,08

Fenilamidometilguanidina

$$C{\begin{array}{l}\diagup NCH_3 \,.\, NHC_6H_5\\ =NH\\ \diagdown NH_2\end{array}}$$

L'idrazometilfenile adoperato in questa operazione ci fu gentilmente fornito dalla fabbrica Meister Lucius e Brünig a cui rendiamo i più sentiti ringraziamenti. Fu trasformato in cloridrato sciogliendolo nell'etere e facendo passare nella soluzione una corrente di acido cloridrico secco. Una parte di cianamide con 3 p. di cloridrato furono sciolte in 10 p. di alcool e la soluzione fatta bollire per 12 ore non mostrava più, col nitrato d'argento ammoniacale, la presenza di cianamide libera. La soluzione fu allora evaporata a b. m. fino ad un terzo del suo volume primitivo e per raffreddamento si depose il

Cloridrato di fenilamidometilguanidina $C_8H_{12}N_4$, HCl. — Cristallizzato dall'alcool si ottiene in prismetti trasparenti, bianchi, fusibili a 227°. È molto solubile nell'acqua e nell'alcool, insolubile nell'etere e nella benzina.

Gr. 0,4562 di sostanza dettero nel dosamento del cloro gr. 0,3231 di cloruro d'argento, corrispondenti a Cl = gr. 0,0799.

	trovato %	calcolato
Cl=	17,52	17,70

Cloroplatinato di fenilamidometilguanidina $(C_8H_{18}N_4, HCl)_2PtCl_4$. — Ottenuto in soluzione alcoolica si separa in sottili e piccoli aghetti arancioni; mentre dalla soluzione acquosa si ha in cristalletti trasparenti relativamente grandi.

Gr. 0,2824 di cloroplatinato seccato nel vuoto dettero gr. 0,0744 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt=	26,34	26,36

Nitrato di fenilamidometilguanidina $C_8N_4H_{12}$, NO_3H. — Questo sale si può ottenere dal cloridrato per doppia decomposizione col nitrato d'argento. Separato il cloruro d'argento si evapora la soluzione fino a consistenza sciropposa e dopo qualche giorno la massa si rapprende in cristalli, che furono raccolti e lavati con una miscela di alcool ed etere e quindi cristallizzati in questa miscela dei due solventi. Questo nitrato è molto solubile nell'acqua e nell'alcool. È in cristalli bianchi fusibili a 105 106° senza decomporsi

Gr. 0,0992 di sostanza dettero 26,4 cc. di azoto a 20°,5 e 752 mm., corrispondenti a 24,29 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,03042.

	trovato %	calcolato
N=	30,67	30,83

Picrato di fenilamidometilguanidina $C_8H_{12}N_4 . C_6H_3N_3O_7$. — Precipita in polvere gialla cristallina aggiungendo acido picrico ad una soluzione acquosa di un sale della base. Cristallizzato dall'alcoo- si presenta in aghetti gialli che a 215° fondono con decomposi, zione.

Gr. 0,195 di sostanza dettero 40 cc. di azoto a 13°,5 e 763 mm., corrisp. a 38,2 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,04791.

	trovato %	calcolato
N=	24,56	24,55

Sopra questa fenilamidometilguanidina abbiamo fatto agire l'etere acetilacetico, come già fece uno di noi per la fenilamidoguanidina e sopra i prodotti ottenuti rivolgeremo in seguito i nostri studii.

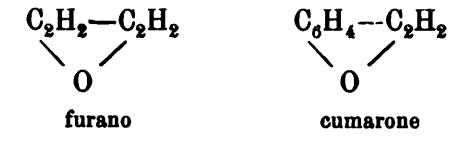
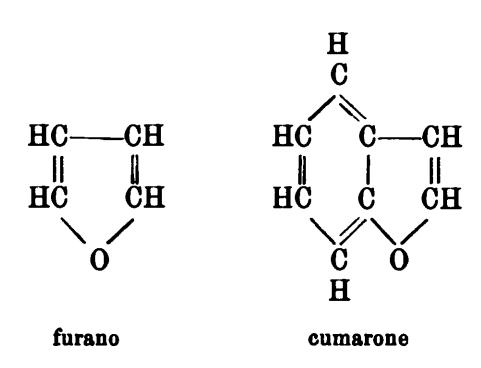
Genova. Laboratorio di chimica generale della R. Università.

Spettrochimica del cumarone e dell'indene;

nota di G. GENNARI.

(*Giunta il 2 maggio 1894*).

R. Nasini e G. Carrara nella loro Memoria *Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici* mostrarono come l'ossigeno nel furano e nei suoi derivati ha un potere rifrangente assai più piccolo di quello che gli spetterebbe per la sua funzione chimica, essendo in definitiva ossigeno in condizioni analoghe a quelle in cui si trova negli alcool o più esattamente negli eteri propriamente detti (ossidi) : essi attribuirono il diminuito potere rifrangente al fatto più generale, che allorquando elementi estranei, come ossigeno, solfo, azoto, entrano a far parte di un nucleo contenente anche dei doppi legami, il valore ottico di questi viene indebolito e così, se nel calcolo ne supponiamo sempre l'esistenza, viene a risultare minore del normale la rifrazione atomica dell'elemento estraneo.

Il cumarone ha una costituzione analoga a quella del furano come fu fatto rilevare da G. Kraemer ed A. Spilker [1]

oppure :

[1] G. Kraemer und A. Spilker, " Ueber das Cumaron in Steinkohlentheer ". Berl. Ber. XXIII, pag. 78. Anno 1880.

Se la regolarità scoperta da Nasini e Carrara è vera, e se la diminuzione dipende propriamente dall'entrata dell'elemento estraneo nel nucleo, pel cumarone dovremmo trovare per l' ossigeno una rifrazione atomica minore di quella che si calcola, di quella che si ammette spettare al così detto ossigeno alcoolico. Ma però nasce qui una complicazione, la presenza cioè del nucleo benzolico, che di per sè è qui sempre causa di aumento nel potere rifrangente degli elementi e dei gruppi ai quali si unisce, e di più anche la presenza di un atomo di carbonio impegnato per tutte le sue valenze con atomi di carbonio doppiamente legati. Ora questi atomi di carbonio in tali condizioni sono sempre causa di forte aumento nel potere rifrangente come già fu dimostrato dal Gladstone e dal Nasini e come è oggi generalmente ammesso da tutti; è per la presenza di questi atomi di carbonio che lo stirolo, l' anetolo, l' alcool cinnamico, la naftalina hanno un potere rifrangente molecolare tanto maggiore di quello che si calcola, anche tenendo conto dei doppi legami. Se l'ossigeno non avesse influenza noi dovremmo trovare il potere rifrangente molecolare del cumarone circa di 1-2 unità più grande di quello calcolato: se troviamo valori normali ciò vuol dire che anche in questo caso l' ossigeno spiega la sua influenza sul valore ottico dei doppi legami.

Mi sembrò questo studio di un certo interesse e perciò preparai ed esaminai il cumarone: pensai poi anche di esaminare l'indene che è analogo al cumarone e quindi al furano, come egualmente fecero rilevare il Kraemer e lo Spilker

$C_6H_4—C_2H_2$ \ / O	$C_6H_4—C_2H_2$ \ / CH_2
cumarone	indene

In ambidue i composti c'è lo stesso concatenamento speciale: all' ossigeno bivalente è sostituito nell' indene il gruppo CH_2 pure bivalente. Se dunque la diminuzione nel potere rifrangente osservata dal Nasini e dal Carrara non dipende dall'elemento estraneo che chiude il nucleo, ma invece dalla forma speciale di aggruppamento, anche per l'indene dovremmo trovare dei valori minori dei calcolati, tenendo conto ben inteso che anche nell' indene c' è un

atomo di carbonio che si trova in quelle condizioni precisate dal Gladstone, e di cui ho detto sopra.

```
         H
         C
       /   \\
    HC       C——CH
    ||       |    ||
    HC       C    CH
       \\   //  \  /
         C     CH₂
         H
```

Il cumarone lo preparai sinteticamente secondo le prescrizioni date da A. Rössing ([1]) : fondendo insieme aldeide salicilica ed acido monocloroacetico, trattando la massa fusa con soda e acidificando poi la soluzione con acido cloridrico ebbi l' acido o-aldeidofenossiacetico

$$C_6H_4 \begin{cases} COH \\ O . CH . COOH \end{cases}$$

Da questo per l'azione dell'anidride acetica ed acetato sodico ottenni il cumarone che distillai nel vapor d'acqua, seccai e frazionai. È un liquido incoloro di odore benzolico caratteristico che bolle alla temperatura di 171°-172° (corr.) alla pressione di 752,6 mm. (ridotta a 0°).

Le misure ottiche furono eseguite col metodo delle minime deviazioni prismatiche, con uno spettrometro della fabbrica Hildebrand e Schramm di proprietà del prof. Nasini e che permette l'approssimazione di 5″–10″. Ecco i risultati alla temperatura di 16°,3.

$$d_4^{16.3} = 1,09714 \text{ (pesate ridotte al vuoto)}$$

$$\mu_{H_\alpha} = 1,56259 \ ; \ \mu_D = 1,56897 \ ; \ \mu_{H_\beta} = 1,58544 \ ; \ \mu_{H_\gamma} = 1,60108.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,51377 \ ; \ \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,29575;$$

([1]) Berl. Ber. 17, pag.

$$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=60,6$$ Rifrazione molecolare calcolata 60,2

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=34,89$$ Rifrazione molecolare calcolata 34,78.

Abbiamo accordo quasi perfetto tra i valori trovati e i calcolati: il che dimostra riferendosi a quanto ho detto più sopra che l'ossigeno nel cumarone esercita la stessa azione sul valore ottico dei doppi legami di quello che esercita l'ossigeno nel furano, porta cioè con sè una diminuzione che riferita all'ossigeno è di circa 2 per la formula n e più di 1 per la formula n^2.

L'indene da me adoperato fu messo a mia disposizione dal prof. Nasini, al quale lo aveva gentilmente fornito il prof. Ciamician: era indene che proveniva dal catrame e che io purificai facendone il picrato secondo le prescrizioni date dal Krämer e dallo Spilker [1].

Bolliva a 179°,5-180°,5 (termometro nel vapore) alla pressione di 760,4 mm. (ridotta a 0°). Determinai la densità di vapore col metodo di V. Meyer ed ottenni:

I. gr. 0,0716 di sostanza spostarono cc. 13 d'aria a 3°, B°=764,4.
II. gr. 0,0742 „ „ cc. 13,5 „ a 5°, B°=770,3.
III. gr. 0,0866 „ „ cc. 16,5 „ a 3°, B°=770.

Da cui:

	Densità trovata rispetto all'aria	Densità calcolata
I.	4,31	4,01
II.	4,25	—
III.	4,11	—

Ecco i risultati delle determinazioni del peso specifico e degli indici di rifrazione alla temperatura di 8°,2.

$$d_4^{8,2}=1,04256 \text{ (Spilker a 15° trovò 1°,040)}$$

$$\mu_{H_\alpha}=1,57052\ ;\ \mu_{D}=1,57709\ ;\ \mu_{H_\beta}=1,59408\ ;\ \mu_{H_\gamma}=1,60093.$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=0,54723\qquad \frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=0,31493;$$

[1] Berl. Ber. XXIII, pag. 3076.

$$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=63{,}47$$ Rifrazione molecolare calcolata 65,00

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=36{,}53$$ Rifrazione molecolare calcolata 37,76.

Tali risultati starebbero ad indicare che si hanno qui, ed in modo più evidente, le anomalie osservate dal Nasini e dal Carrara per i composti eterociclici; non sarebbe dunque l'elemento estraneo che è causa del diminuito potere rifrangente, ma invece il concatenamento ciclico speciale. Nondimeno sembrandomi ciò molto strano in considerazione specialmente della presenza del gruppo benzolico e di quel tale atomo di carbonio, ebbi forti dubbi sulla purezza del composto, malgrado che bollisse bene e che dèsse dei risultati soddisfacenti alla densità di vapore. Due combustioni mi diedero i seguenti risultati:

I. gr. 0,1992 di sostanza dettero gr. 0,6482 di CO_2 e gr. 0,1128 di H_2O.

II. gr. 0,1970 di sostanza dettero gr. 0,6424 di CO_2 e gr. 0,1098 di H_2O.

Di qui:

	trovato		calcolato per C_9H_8
	I.	II.	
C %	88,74	88,93	93,10
H	6,29	6,19	6,89

Non vi è dubbio quindi che il composto era impuro e che conteneva dell'ossigeno: io credo che contenga del cumarone che naturalmente farebbe molto diminuire il potere rifrangente mentre non farebbe variare che di poca la densità del vapore: la presenza del cumarone non è impossibile, visto che la separazione di questa sostanza dell' indene riesce assai difficile, assai vicine essendo le loro proprietà fisiche e anche le proprietà fisiche dei derivati a cui dànno luogo.

Non avendo a mia disposizione che una piccola quantità di indene non mi era possibile di tentare un' ulteriore depurazione e mi era proposto di preparare ed esaminare quello sintetico, quando, mentre questa nota era già in corso di stampa, comparve un la-

voro di W. H. Perkin Iun. e G. Revay [1] nel quale si hanno delle determinazioni fatte da W. H. Perkin Sen. sul potere rifrangente dell'indene sintetico e di quello derivato dal catrame.

Per l'indene sintetico ottenne:

$d^4_4 = 1,0059$. Rotazione magnetica molecolare 16,200.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,57224 \; ; \; P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 66,38 \text{ (Valore calcolato 65,00)}$$

Abbiamo, come si vede, un valore normale per l'indene sintetico, cioè un aumento di 1,4 sul valore calcolato.

Dell'indene ottenuto dal catrame furono esaminati dal Perkin diversi campioni, ma di uno solo fu determinato il potere rifrangente; degli altri il Perkin si limitò a determinare il peso specifico e la rotazione magnetica.

Il campione (A) era distillato sul sodio, bolliva a 179°,5-180°,5.

$d^4_4 = 1,0277$. Rotazione magnetica molecolare 13,352.

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,55349 \; ; \; P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 64,205 .$$

Come si vede i numeri si accostano a quelli trovati da me e differiscono molto da quelli relativi all'indene sintetico.

Il campione (B) fu frazionato sulla potassa caustica e fu tenuto conto della porzione che bolliva fra 178°-179°.

$d^4_4 = 1,06001$. Rotazione magnetica molecolare 14,946.

Un altro campione proveniva dal campione (A) purificato passando attraverso il picrato; bolliva a 178°,5-179°,5.

$d^4_4 = 1,0479$. Rotazione magnetica molecolare 15,255.

Come si vede ad ogni nuova purificazione le costanti fisiche variavano e si avvicinavano a quelle dell'indene sintetico.

(1) W. H. Perkin and G. Revay, " Synthesis of Indene, Hydrinden, and some of their Derivatives ". Journ. Chem. Soc. Fascicolo del Marzo 1894 (Vol. LXV e LXVI, pag. 228).

Il Perkin jun. ed il Revay da questi numeri vorrebbero dedurre che l' indene sintetico e l' indene del catrame non sono la stessa cosa, e credono che si possa trattare di un caso di isomeria espressa delle formolo

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH \\ CH_2\end{matrix}\right>CH \qquad C_6H_4\left<\begin{matrix}CH \\ | \\ CH\end{matrix}\right>CH_2$$

senza però pronunciarsi a quale dei due spetti l'una o l'altra formola.

A me sembra che a questa conclusione non si sia in nessun modo autorizzati, primo perchè non risulta che gli autori abbiano analizzato il composto e nulla ci prova che ad una nuova purificazione non avrebbero ottenuti valori diversi: secondo perchè l'indene da me studiato e che senza dubbio era assai impuro aveva, presso a poco, le stesse costanti fisiche trovate dal Perkin.

In conclusione io credo si possa dire che il cumarone presenta le stesse anomalie ottiche degli altri nuclei eterociclici, mentre l'indene si comporta normalmente.

Padova. Istituto Chimico della R. Università. Decembre 1893.

Sulle anidridi suberica, azaleica e sebacica;

nota di F. ANDERLINI.

(*Giunta il 3 maggio 1894*).

In altre Note ho riferito sopra alcune esperienze eseguite sull'azione delle diamidi sulle anidridi di acidi bibasici, ma oltre che per tale studio ho dovuto prendere in considerazione, per altri scopi, le anidridi di diverse serie ed ho rilevato delle lacune, fra le quali varie nella serie dell' acido succinico. Avendone l' opportunità, procurai di colmarne qualcuna, e perciò preparai le anidridi degli acidi suberico ed azaleico delle quali non trovai la descrizione.

A proposito degli acidi suberico ed azaleico trovasi scritto nel

Handbuch der organ. Chemie di Beilstein (vol. I, pag. 680 e 684, 3ª ediz.) che distillano senza formazione delle rispettive anidridi, e ciò viene ripetuto anche in altri manuali.

Secondo le mie esperienze, accade per questi acidi ciò che si verifica per gli acidi succinico, maleico ed altri, sui quali la distillazione ha per effetto lo sdoppiamento, almeno parziale, in acqua ed anidride, ma che poi si ricombinano in gran parte per ripristinare gli acidi, per modo che solo una porzione dell'anidride rimane inalterata. Questo constatai che avviene per gli acidi suberico, azaleico e sebacico tratti dall'olio di ricino. Anche senza mettere in pratica nessun artifizio per tenere isolate più che sia possibile le anidridi che si formano nella distillazione, sia pure a pressione ridotta, quando si scioglie nell'acqua la massa polverizzata che si ottiene, si osserva sul fondo del recipiente, sotto la soluzione calda e resa limpida per il riposo, la separazione di un olio, che se si raccoglie a parte, diventa concreto pel raffreddamento e si può rilevare che ha i caratteri delle anidridi corrispondenti agli acidi distillati. Per aumentare la quantità di dette anidridi isolate durante la distillazione, effettuai questa operazione impiegando una storta, ed interposi fra il collettore e la pompa (ad acqua) un recipiente a largo fondo contenente uno strato di acido solforico allo scopo di allontanare il vapore di acqua più che fosse possibile Dal distillato raccolto nel collettore mi riescì in ogni caso di isolare una certa quantità di anidride e studiarne i principali caratteri, quali la solubilità, il punto di fusione e la riproduzione dei corrispondenti acidi per effetto dell'acqua bollente.

Per preparare le anidridi in discorso trovai opportuno di partire da acidi puri e ricorsi al ben noto metodo fondato sull'azione disidratante del cloruro di acetile.

Anidride suberica $C^6H^{12}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$

Ottenni l'anidride suberica bollendo una parte di acido suberico fondente a 139°-140°, con 7-8 volte il suo peso di cloruro di acetile, fino a cessione di svolgimento di acido cloridrico; ciò che richiede dalle otto alle dieci ore. Siccome il cloruro di acetile intacca i turaccioli di sovero o di gomma elastica, ed il prodotto si

colora in modo che poi riesce difficile di renderlo bianco, eseguii la digestione in un pallone a collo lungo circa 1 metro infilato in un manicotto di refrigerante ordinario. A digestione finita travasai il contenuto del pallone in storta, distillai tutto il cloruro di acetile rimasto inalterato a bagno d' acqua e sostituendo poi questo con uno ad olio portai la temperatura fra 130°-140° praticando il vuoto fin che nulla più distillava. Il residuo della storta ripresi con benzolo bollente, e precipitai la soluzione raffreddata con petrolio a punto di ebullizione fra 40°-60°, raccolsi il precipitato su di un filtro e lo abbandonai sotto una campana, accanto a potassa solida, nel vuoto per alcuni gior[illegible]copo di allontanare l'anidride acetica ed un po' di so[illegible]clorurate che ostinatamente trattiene. Effettuai la completa [illegible]azione dell' anidride ridisciogliendola nel benzolo tepido, nel quale sono poco o punto solubili, l'acido suberico rimasto inalterato ed una parte delle impurità, e precipitai con etere comune anidro la soluzione concentrata e fredda. Ripetendo un tale trattamento più volte, ottenni un prodotto che fondeva costante a 62°-63°.

Dalla sua analisi risultano i numeri seguenti :

0,1469 gr. di sostanza diedero 0,3297 gr. di CO^2 e 0,1044 gr. di H^2O.

In 100 parti :

	trovato	calcola per $C^8H^{12}O^3$
C	61,20	61,53
H	7,89	7,69

Ottenuta nel modo ora descritto l' anidride suberica è una polvere cristallina, bianca, che fonde a 62°-63°, difficilmente solubile nell'acqua bollente in cui si fonde, rimanendo allo stato oleoso fin che entra lentamente in soluzione , dalla quale poi si separa cristallizzato l'acido suberico pel raffreddamento. È solubile nel benzolo a parti eguali. Scaldata in un tubetto, in parte si decompone, in parte distilla sulle pareti e sul fondo rimane una massa semicarbonizzata e spugnosa.

Anidride azaleica $C^7H^{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O$

L'anidride azaleica fu preparata come la suberica, e procedendo

inoltre presso a poco nello stesso modo anche nella depurazione, salvo che il prodotto bruto, seccato nel vuoto esso pure accanto alla potassa, venne ripreso con benzolo a freddo, in cui è pochissimo solubile l'acido azaleico e le impurità; la soluzione filtrata venne precipitata con etere di petrolio a punto di ebullizione basso Il trattamento fu ripetuto più volte, fin che venne raggiunto i punto di fusione costante a 52°-53°; diede all'analisi i numeri seguenti:

0,1467 gr. di sostanza diedero 0,3360 gr. di CO^2 e 0,1150 gr. di H^2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^{14}O^3$
C	63,26	63,52
H	8,85	8,43

L'anidride azaleica presenta caratteri molto simili a quelli della suberica, è però molto più solubile nel benzòlo, in cui si scioglie anche a freddo, così pure si scioglie nell'etere; insolubile negli eteri di petrolio. Bollita nell'acqua, in cui si fonde e rimane oleosa, a lungo andare entra in soluzione e ripristina l'acido azaleico. Anche questa col calore si decompone in buona parte.

Anidride sebacica.

Questa anidride è stata preparata da Auger (1) facendo agire il cloruro di sebacile sul sale sodico dell'acido sebacico a 200°. Tale modo di preparazione essendo piuttosto complicato ed incomodo, cercai di ottenere lo stesso composto ricorrendo al metodo molto più semplice che mi servì per le due anidridi sopra descritte: la prova riescì favorevole procedendo nella stessa guisa anche per quanto risguardà la depurazione. Ottenni infatti un corpo fusibile a 78°-79°, solubile facilmente nel benzolo, poco nell'etere comune, insolùbile negli eteri di petrolio e decomponibile pel riscaldamento.

Padova. Istituto di chimica dell'Università. Dicembre 1893.

---

(1) Ann. de Chimie et Phys. [6] 22, 363.

Dimorfismo del fluoborato potassico;

nota di C. MONTEMARTINI.

(*Giunta il 30 aprile 1894*).

Nello studio da me fatto sulla determinazione quantitativa dell'acido borico ([1]) ebbi occasione, esaminando al microscopio il fluoborato potassico preparato in varie condizioni, d'accorgermi che questo sale cristallizzando dalle sue soluzioni acquose non si presentava sempre con forme dello stesso sistema. La descrizione del sale fatta prima da Berzelius ([2]) e poi dallo Stolba ([3]) che nettamente esprime il dubbio del dimorfismo suo, m'indusse a stabilire con precisione le condizioni nelle quali esso si presenta con forme di uno piuttosto che di un altro sistema cristallino.

Se ad una soluzione abbastanza concentrata di acido fluoridrico aggiungo acido borico, poi la quantità di carbonato potassico necessaria per convertire tutto il boro in fluoborato potassico, si precipita questo sale sotto forma di gelatina che non cristallizza anche facendo per qualche tempo bollire la soluzione da cui si separa. Se però si raccoglie su un filtro la gelatina, la si comprime bene e la si pone ad essiccare in una stufa a 100°, essa asciugandosi si converte in una polvere cristallina. Questa esaminata al microscopio si presenta composta di minutissimi cristalli del sistema monometrico, dei quali è impossibile dire le forme predominanti in causa della loro irregolarità. L'analisi fatta del sale ottenuto in queste condizioni, dimostrò che si trattava proprio di fluoborato potassico; infatti:

Esp. 1ª. gr. 0,6238 del sale trattati con acido solforico, con qualche goccia di alcool metilico, e poi calcinati, diedero gr. 0,4341 di solfato potassico invece di gr. 0,4298 come richiederebbe la formula $KBFl_4$.

Esp. 2ª. gr. 0,5728 dello stesso sale trattati nello stesso modo diedero gr. 0,4018 di solfato potassico invece di gr. 0,3947.

La quantità in più di solfato potassico dipende probabilmente da impurità.

([1]) Memorie R. Acc. Lincei, Vol. VI, pag. 350.
([2]) Pogg. Ann. II, pag. 113.
([3]) Chem. Centr. 1872, pag. 395.

Si ha un fluoborato più puro e sempre monometrico saturando acqua bollente col sale ottenuto nella prima preparazione e filtrando rapidamente. Sul filtro si depone una polvere cristallina che osservata al microscopio lascia facilmente scorgere essere costituita da piccolissimi ottaedri sviluppati molto irregolarmente e qualche volta cogli spigoli modificati da faccette di rombododecaedro. Sono isotropi però, qualche volta, specialmente facendo uso delle lamine a tinte sensibili si osserva una leggera birifrangenza che credo di potere con sicurezza attribuire ad anomalie ottiche. — L' analisi mostra che il sale così ottenuto è più puro di quello della prima preparazione; infatti :

Esp. 3ª. gr. 0,6162 del sale diedero gr. 0,4270 di solfato potassico invece di gr. 0,4246.

Esp. 4ª. gr. 0,5152 diedero gr. 0,3568 di solfato potassico invece di gr. 0,3550.

La seconda forma del fluoborato potassico si ha ogni qual volta si lascia evaporare a freddo una sua soluzione, oppure si lascia lentamente raffreddare una soluzione discretamente concentrata a caldo. Non riporto l'analisi fatta del sale perchè questo è il metodo impiegato per preparare il fluoborato di cui mi servii nel mio citato lavoro; riproduco invece lo studio cristallografico eseguito nel Gabinetto mineralogico della R. Università di Roma dal dott. L. Brugnatelli.

I cristalli di questo sale sono incolori, trasparenti, dotati di un notevole splendore adamantino. Sono piccolissimi, talchè nella loro massima dimensione non superano un millimetro; malgrado ciò la perfezione ed il nitore delle loro facce sono tali da permettere misure esattissime. Infatti p. es. l' angolo (001) : ($0\bar{1}1$) fu misurato sette volte e sempre si ottenne il valore 52°,4′; così pure per l'angolo (100) : (110) si trovò cinque volte il valore 38°,48′ ed una volta 38°,19°′. Anche per gli altri angoli i limiti delle osservazioni oscillano tra limiti ristrettissimi, cosicchè inutile riportarli nella tabella dei valori osservati e calcolati.

Sistema cristallino : Trimetrico.

$$a : b : c = 2,7898 : 1 : 1,2830$$

Forme osservate : [001].[100].[010].[011].[110].[102].[111]. [122].
Combinazioni : 1ª [001].[100].[011].[102].[110].[111].
2ª [001].[100].[010].[011].[102].[110].[111].
3ª [101].[100].[010].[011].[102].[110].[111].[122].

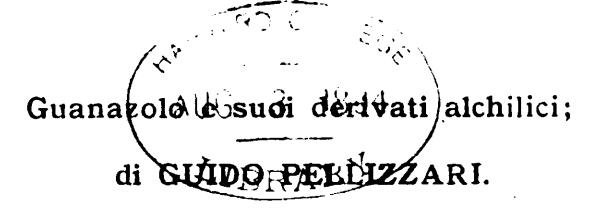
L'abito dei cristalli è vario, sono però sempre prismatici secondo l'asse [x].

	val. osservati	val. calcolati	n.
(001) : (011)	52°, 4′	—	7
(100) : (110)	38 ,18	--	5
(010) : (011)	37 ,56	37°,56′	6
(011) : (110)	60 ,43	60 ,44	6
(001) : (111)	64 ,12	64 ,13	6
(100) : (111)	45 , 3	45 , 2	4
(010) : (111)	56 , 2	56 , 5	1
(011) : (111)	44 ,57	44 ,58	3
(110) : (111)	25 ,47	25 ,47	6
(111) : (1$\bar{1}$1)	67 ,52	67 ,55	2
(001) : (102)	39 , 4	39 , 5	5
(100) : (102)	50 ,56	50 ,55	4
(011) : (102)	61 ,28	61 ,30	4
(110) . (102)	60 ,21	60 ,21	3
(011) : (122)	26 ,32	26 ,32	1
(111) : (122)	18 ,27	18 ,26	2
(111) : (122)	38 ,27	38 ,27	3

La piccolezza dei cristalli non permise di effettuare delle ricerche ottiche. Solo si potè constatare che il piano degli assi ottici è parallelo a [100].

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Guanazolo e suoi derivati alchilici;

di GUIDO PELLIZZARI.

(*Giunta il 4 maggio 1894*).

In un mio precedente lavoro (1) ho dimostrato che la fenilidrazina, reagendo sulla diciandiamide, non dà per addizione una biguanide sostituita, come avviene colle amine primarie (2), ma si elimina invece una molecola d'ammoniaca, formandosi una sostanza della composizione $C_2N_5H_4 . C_6H_5$

$$C_2N_4H_4 + NH_2 . NHC_6H_5 = NH_3 + C_2N_5H_4 . C_6H_5$$

Questa base che chiamai *fenilguanazolo*, potei ottenerla anche per altre vie e dal complesso dei fatti esposti nel surriferito lavoro venni alla conclusione che ad essa spetti la seguente costituzione :

```
      C6H5 . N
            / \
         NH   C=NH
         |     |
     NH=C-----NH
```

Questo corpo è il derivato fenilico di un nucleo pentagonale che chiamai *guanazolo,* sia perchè il nome rammenta la guanidina, colla quale sta in stretta relazione, sia perchè è l'analogo composto di un nucleo derivante dall'urea, l'*urazolo,* di cui il Pinner descrisse qualche derivato e che io insieme al dottor Cuneo abbiamo ottenuto libero e descriveremo in un altro lavoro

```
          NH                    NH
         /  \                  /  \
       NH    C=NH            NH    CO
       |     |               |     |
   NH=C------NH              CO---NH
      guanazolo               urazolo
```

(1) Gazz. chim. it. 1891, II, pag. 141.
(2) Monatheft. 1888, pag. 227 e 1889, pag. 86.

Se da un lato il guanazolo trova analogia con questo derivato dell'urea, può dall'altro essere paragonato alla melamina ([1]) considerata nella sua formula imidica, come la ritennero alcuni autori e recentemente lo Smolka ([2]).

Nella melamina si trovano tre residui di guanidina, mentre nel guanazolo abbiamo due residui di guanidina ed uno di idrazina

```
          NH                      NH
         /  \                    /  \
       NH    C=NH          NH=C      C=NH
       |     |                 |     |
  NH=C——NH                 NH    NH
                                \  /
                                 C
                                 ||
                                 NH

      guanazolo                melamina
```

Alcuni modi di formazione della melamina corrispondono a quelli coi quali fu ottenuto il guanazolo o il suo derivato fenilico.

([1]) La costituzione della melamina non fu ancora stabilita con sicurezza, giacchè, come per altre sostanze della serie del cianogeno, esistono di essa due serie di derivati isomerici. Oltre la costituzione sopra scritta alcuni ammettono una formula amidica e sebbene per il guanazolo non siano ancora conosciute due serie isomeriche di derivati, pure può nascere il dubbio che anche per esso sia discutibile una corrispondente costituzione

```
          NH                      N
         /  \                    /  \
        N    C—NH2        NH2—C      C—NH2
        ||   ||                |     |
  NH2—C————N                   N     N
                                \  /
                                 C
                                 |
                                 NH2
```

In tal caso il guanazolo sarebbe niente altro che il diamidotriazolo come la melamina secondo questa formula deve considerarsi la triamidotriazina. Per il guanazolo non vi è ancora nessun fatto per cui debba ammettersi la formula amidica e quindi preferisco la formula imidica, giacchè è quella che deriva direttamente dai processi di sintesi coi quali si ottiene il guanazolo o il fenilguanazolo. In ogni modo però è certo che il guanazolo rientra nella serie dei composti triazolici.

([2]) Monath. **11**, 177.

Con questo lavoro ho estesa la reazione delle idrazine sulla diciandiamide e i resultati ottenuti possono riassumersi come appresso:

Le idrazine primarie, analogamente a quanto descrissi per la fenilidrazina, conducono ai derivati monosostituiti del guanazolo

$$C_2N_4H_4 + NH_2 . NHR = NH_3 + \begin{array}{ccc} & R . N & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ NH & & C{=}NH \\ | & & | \\ NH{=}C & \text{——} & NH \end{array}$$

così ottenni il para e orto-tolilguanazolo e il β-naftilguanazolo.

Le idrazine secondarie simmetriche [1] danno i derivati bisostituiti del guanazolo

$$C_2N_4H_4 + NHR . NHR = NH_3 + \begin{array}{ccc} & R . N & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ R . N & & C{=}NH \\ | & & | \\ NH{=}C & \text{——} & NH \end{array}$$

così coll'idrazometilfenile ho ottenuto il fenilmetilguanazolo.

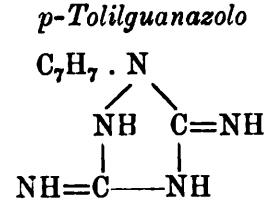
Infine coll'idrazina ho ottenuto la sintesi del guanazolo.

$$C_2N_4H_4 + NH_2 . NH_2 = NH_3 + \begin{array}{ccc} & NH & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ NH & & C{=}NH \\ | & & | \\ NH{=}C & \text{——} & NH \end{array}$$

[1] Le idrazine secondarie asimmetriche, come dimostrai nella altra mia nota sul fenilguanazolo, non conducono a nessun derivato guanazolico, ma danno per addizione le biguanidi sostituite

$$C_2N_4H_4 + NH_2 . N\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown R \end{array} = \begin{array}{l} \quad \diagup NH . N\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown R \end{array} \\ C \\ \quad \diagdown NH \\ \quad \diagup \\ C{=}NH \\ \quad \diagdown NH_2 \end{array}$$

così colla α-etilfenilidrazina ottenni la etilfenilamidobignanide.

p-Tolilguanazolo

Quantità equimolecolari di cloridrato di p-tolilidrazina e diciandiamide polverizzati e intimamente mescolati furono posti in una bevuta e scaldati a bagno di acido solforico. A 140° la massa cominciò a rammollirsi ed innalzando la temperatura, la fusione si fece completa; a tal punto cominciò la reazione con rigonfiamento della sostanza e forte svolgimento di ammoniaca: la temperatura nella bevuta salì spontaneamente fino a 200°. Cessato lo sviluppo di ammoniaca, rimase una massa semifluida giallastra, che per raffreddamento solidificò in un vetro trasparente e giallo. Il prodotto fu sciolto in acqua leggermente acidulata e quindi aggiungendo potassa concentrata, si separò il p-tolilguanazolo come materia pastosa che in breve si fece solida cristallina. Fu raccolto alla pompa e lavato con poca acqua, giacchè vi si scioglie facilmente, mentre nella soluzione potassica concentrata è pochissimo solubile. Questo prodotto greggio è molto colorato in rosso; fu asciugato fra carta eppoi nel vuoto sull' acido solforico, quindi si sciolse a freddo nell'alcool per separare un po' di sali potassici che contiene. Concentrando la soluzione alcoolica si ottiene cristallizzato, ma sempre molto colorato. Si purifica cristallizzandolo una volta dall'acqua per togliere un po' di materia resinosa, che rimane indisciolta e quindi si ricristallizza dall'alcool. Un altro buon metodo di purificazione, dopo la prima cristallizzazione del prodotto greggio, consiste nel riscaldarlo fino al punto di fusione, mantenendovelo per pochi minuti; in tal modo le impurezze si alterano profondamente e riprendendo con acqua si scioglie soltanto il tolilguanazolo, che si ottiene per evaporazione in bei cristalli prismatici, leggermente colorati in giallino, fusibili a 172° senza decomposizione.

Gr. 0,253 di sostanza dettero gr. 0,5294 di CO_2 e gr. 0,1426 di H_2O.

Gr. 0,210 di sostanza fornirono 65,7 cc. di azoto a 13,5 e 760 mm. ossia 62,03 a 0° e 760 mm.; corrispondenti a gr. 0,07781 di azoto.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
C=	57,06	57,14
H=	6,25	5,82
N=	37,05	37,03

Il p-tolilguanazolo è assai solubile nell'acqua e nell'alcool, poco nella benzina e nel cloroformio. Negli acidi si scioglie salificandosi e si separa nuovamente colla potassa concentrata.

La sua soluzione acquosa non reagisce alle carte : è una base monoacida.

Cloridrato di p-tolilguanazolo $C_2N_5H_4 . C_7H_7 , HCl$. — Questo sale si ottiene sciogliendo la base nell' acido cloridrico ed evaporando la soluzione cristallizza, in aghi fusibili a 256^0, solubili facilmente nell'alcool e nell'acqua.

Gr. 0,2002 di sostanza nel dosamento del cloro col metodo di Volhard consumarono 8,7 cc. di solazione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento, corrispondenti a gr. 0,03088 di cloro.

	trovato $^0/_0$	calcolato
Cl=	15,43	15,75

Cloroplatinato di p-tolilguanazolo $(C_9N_5H_{11} . HCl)_2PtCl_4$. — Alla soluzione acquosa e concentrata del cloridrato si aggiunge cloruro di platino ed alcool e il cloroplatinato si separa in aghetti gialli splendenti.

Gr. 0,2206 di cloroplatinato seccato nel vuoto fino a peso costante dettero gr. 0,0540 di platino.

Gr. 0,2158 di sostanza seccata nel vuoto dettero gr. 0,0526 di platino.

E sopra 100 parti :

	trovato		calcolato
Pt=	24,47	24,37	24,69

Nitrato di p-tolilguanazolo $C_9N_5H_{11} . NO_3H$.—Sciogliendo la base nell'acido nitrico diluito e caldo cristallizza per raffreddamento il

nitrato di p-tolilguanazolo in mammelloni formati di piccoli aghetti. Fonde a 155°.

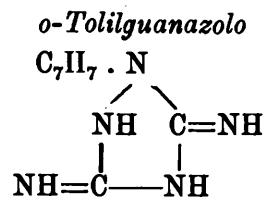
Gr. 0,154 di sostanza fornirono 42,8 cc. d'azoto a 11° e 758 mm. corrispondenti a 40,8 cc. a 0° e 760 mm.; ossia gr. 0,05117 di azoto.

	trovato %	calcolato
N=	33,27	33,33

Picrato di p-tolilguanazolo $C_9N_5H_{11} . C_6N_3O_7H_3$. — Precipita in polvere gialla cristallina aggiungendo acido picrico alla soluzione della base o di un suo sale. Cristallizzato dall'acqua è in aghetti lucenti fusibili a 218°.

Gr. 0,1749 di sostanza fornirono 39,9 cc. d'azoto a 15° e 760 mm., corrispondenti a 37,8 cc. a 0° e 760 mm.; ossia gr. 0,04747 di azoto.

	troveto %	calcolato
N=	27,13	26,79

o-Tolilguanazolo

La reazione fra il cloridrato di o-tolilidrazina e la diciandiamide fu condotta come nel caso precedente. A 120° la massa cominciò a rammollirsi, a 135° la fusione era completa e subito cominciò la reazione con svolgimento di ammoniaca, rigonfiamento della massa e sviluppo di calore. Il prodotto freddo era solido, vetroso, rossastro. Fu sciolto in poca acqua leggermente acidulata con acido cloridrico e per aggiunta di potassa concentrata si separò l'*o*-tolilguanazolo in massa solida cristallina, colorata in rosso bruno. Fu raccolto alla pompa, lavato con poca acqua fredda e lasciato seccare prima all'aria eppoi sopra l'acido solforico nel vuoto; venne quindi sciolto nell'alcool per separare un po' di sostanza inorganica che conteneva e la soluzione evaporata lo depose in cristalli che furono purificati per successive cristallizzazioni dall'acqua.

L' o-tolilguanazolo si ottiene così in cristalli grossetti ancora colorati in rossastro fusibili a 159°. È assai solubile nell' acqua e nell'alcool, poco in cloroformio.

Gr. 0,2472 di sostanza dettero gr. 0,516 di CO_2 e gr. 0,129 di H_2O.

Gr. 0,1945 di sostanza fornirono 59,6 cc. d'azoto a 10° e 757 mm., corrispondenti a 57,2 cc. a 0° e 760 mm.; ossia gr. 0,0717 di azoto.

E in parti centesimali :

	trovato	calcolato
C=	56,92	57,14
H=	5,82	5,82
N=	36,90	37,03

Cloridrato di o-tolilguanazolo $C_2N_5H_4$. HCl. — Il tolilguanazolo si scioglie facilmente nell' acido cloridrico e per evaporazione si ottiene uno sciroppo che lentamente si rapprende in cristalli. Questo cloridrato fu raccolto sul filtro, lavato con un poco di alcool e disseccato nel vuoto sulla calce. È in cristalli grossetti, quasi incolori e fusibili a 202°.

Gr. 0,1685 di sostanza nel dosamento del cloro col metodo di Volhard consumarono 7,5 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ nitrato di argento, corrispondenti a gr. 0,026625 di cloro.

	trovato °/₀	calcolato
Cl=	15,80	15,75

Nitrato di o-tolilguanazolo $C_9N_5H_{11}$, NO_3H. — Si ottiene sciogliendo la base nell'acido nitrico diluito e caldo. Si separa in bei cristalli prismatici, poco solubili nell'acqua e fusibili a 226°.

Gr. 0,1720 di sostanza fornirono 48,2 cc. d'azoto a 14° e 754 mm., corrispondenti a 45,47 cc. a 0° e 760 mm.; ossia gr. 0,05711 di azoto.

	trovato °/₀	calcolato
N=	33,20	33,33

Picrato di o-tolilguanazolo $C_9N_5H_{11}$. $C_6N_3O_7H_3$.—Precipita in polvere gialla, aggiungendo acido picrico ad una soluzione della base

o di un suo sale. Raccolto e cristallizzato dall' acqua, in cui è poco solubile, si ottiene in piccoli cristalli fusibili a 212°.

Gr. 0,206 di sostanza fornirono 46,8 cc. d'azoto a 14°, e 754 mm., corrispondenti a 44,15 cc. a 0° o 760 mm.; ossia gr. 0,05545 di azoto.

	trovato %	calcolato
N=	26,89	26,79

β-*Naftilguanazolo*

```
C10H7—N
     /  \
   NH    C=NH
   |     |
NH=C——NH
```

La mescolanza di cloridrato di β-naftilidrazina e diciandiamide scaldata a 145-150° fonde e reagisce sviluppando ammoniaca e rigonfiandosi. Anche in questa reazione si nota un certo sviluppo di calore. Il prodotto fu sciolto a caldo nell' acqua acidulata con acido cloridrico e saturando la soluzione ancor calda con ammoniaca, si separò il β-naftilguanazolo in massa semifluida rossastra che poi si fece dura e cristallina. Raccolta sopra il filtro alla pompa e lavata con acqua, fu sciolta nell'acqua bollente, separando così un po' di materia resinosa rimasta indisciolta. Il prodotto cristallizzato che si ottenne venne purificato cristallizzandolo prima dall' alcool eppoi nuovamente dall' acqua. Il β-naftilguanazolo è in laminette lucenti fus a 199°, poco solubile nell'acqua, discretamente nell'alcool.

Gr. 0,258 di sostanza dettero gr. 0,6062 di CO_2 e gr. 0,122 di H_2O.

Gr. 0,175 di sostanza fornirono 46,5 cc. d'azoto a 13°,5 e 748 mm., corrispondenti a 43,61 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,05469.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C=	64,08	64,00
H=	5,25	4,88
N=	31,24	31,11

Cloridrato di β-naftilguanazolo $C_{10}H_7 . C_2N_5H_4$, HCl, $3H_2O$. —

Trattando il naftilguanazolo coll'acido cloridrico diluito, nel primo momento si scioglie e quasi subito cristallizza il cloridrato. Sciolto in poca acqua calda si ottiene in aghetti bianchi, fusibili a 255°. Gr. 0,450 di sostanza seccata all'aria persero a 120° gr. 0,079 di H_2O.

	trovato %	calcola per $C_{12}N_5H_{11}$, HCl, $3H_2O$
$H_2O=$	17,55	17,14

Gr. 0,125 di cloridrato seccato alla stufa consumarono 4,7 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,01686 di cloro.

	trovato %	calcolato per $C_{12}N_5H_{11}$, HCl
Cl=	13,48	13,57

Cloroplatinato di β-naftilguanazolo $(C_{12}N_5H_{11} . HCl)_2PtCl_4$.— Sciogliendo la base nell'acido cloridrico diluito ed aggiungendo cloruro platinico, si ottiene subito in minutissimi cristalli giallo-chiari, poco solubili nell'acqua. Fu seccato nel vuoto e dette all'analisi il seguente resultato:

Gr. 0,2214 di sostanza fornirono gr. 0,0498 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt=	22,43	22,62

Fenilmetilguanazolo

```
      C6H5 . N
           /   \
  CH3 . N       C=NH
        |       |
     NH=C-------NH
```

Quantità equimolecolari di cloridrato di idrazometilfenile ([1]) e di diciandiamide intimamente mescolate furono scaldate nel solito modo. Verso 100° la massa comincia a rammollirsi e a 130° rea-

([1]) L'idrazometilfenile mi fu gentimente fornito dalla fabbrica Meister Lucius. Fu trasformato in cloridrato facendo passare l'acido cloridrico secco nella soluzione eterea.

gisce rigonfiandosi per un forte sviluppo d'ammoniaca. Si mantenne a questa temperatura per circa mezz'ora e dopo raffreddamento si trattò il prodotto con poca acqua calda, si aspettò che col raffreddamento si separasse un po' di sostanza scura, resinosa e nel liquido filtrato si aggiunse dei pezzettini di potassa. Si separò allora il fenilmetilguanazolo, dapprima in gocciolette dense, che dopo poco si trasformano in massa solida cristallizzata. Fu raccolto alla pompa, lavato con poca acqua e disseccato nel vuoto; quindi fu cristallizzato dall' alcool e si ebbe così in piccoli cristalli bianchi che a 208^0 fondono decomponendosi. È assai solubile nell'acqua e nell'alcool.

La reazione avvenuta è espressa dalla seguente equazione:

$$C_2N_4H_4 + NHCH_3 . NHC_6H_5 = NH_3 + \begin{array}{c} C_6H_5 . N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 . N \qquad C{=}NH \\ | \qquad\quad | \\ NH{=}C{-\!-}NH \end{array}$$

Gr. 0,2636 di sostanza dettero gr. 0,5509 di CO_2 e gr. 0,1430 di H_2O.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C=	57,00	57,14
H=	6,02	5,82

Cloridrato di fenilmetilguanazolo $(C_2N_5H_3 : (C_6H_5)(CH_3) . HCl$. — Fu ottenuto sciogliendo la base nell'acido cloridrico e la soluzione evaporata lo depose in bei cristalli prismatici trasparenti che scaldati fino a 275^0 non fondono. È molto solubile nell'acqua.

Gr. 0,179 di sostanza consumarono 7,9 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,02804 di cloro.

	trovato %	calcolato
Cl=	15,66	15,75

Cloroplatinato di fenilmetilguanazolo $(C_9N_5H_{11} , HCl)_2PtCl_4$. —Ottenuto aggiungendo cloruro platinico alla soluzione cloridrica della base è in aghetti gialli poco solubili nell'acqua.

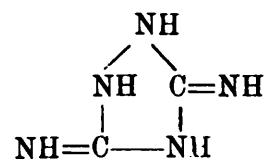
Gr. 0,4448 di sostanza seccata alla stufa dettero gr. 0,1116 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt=	24,70	24,63

Nitrato di fenilmetilguanazolo $C_9N_5H_{11}.NO_3H$. — Si ottiene saturando con acido nitrico diluito la soluzione acquosa di fenilmetilguanazolo. Bisogna procurare di non mettere un eccesso di acido nitrico, giacchè può avvenire che evaporando la soluzione esso attacchi la base. È molto solubile nell'acqua e si depone in grossi cristalli giallognoli fusibili con decomposizione a 245°.

Gr. 0,1630 di sostanza fornirono 40 cc. d'azoto a 12° e 763 mm., corrisp. a 43,2 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,0542.

	trovato %	calcolato
N=	33,24	33,33

Guanazolo

La reazione per fusione della diciandiamide e i sali di idrazina è molto energica e mentre si formano vari prodotti secondari il cui studio fu per ora abbandonato, la quantità del guanazolo formato è piccola e difficile ne riesce la separazione. Il metodo migliore consiste nel far reagire la diciandiamide ed il monocloridrato di idrazina in presenza di alcool in tubo chiuso a 100°. Trattandosi di una preparazione un po' in grande, ci si può servire di un autoclave o anche di una bottiglia di vetro a pareti grosse e chiusa con un buon tappo di sughero assicurato con una stretta legatura. Si prendono 3 parti di diciandiamide, 2,5 parti di monocloridrato di idrazina e 15 parti di alcool a 90°. A 100° la diciandiamide si scioglie nell'alcool, mentre il cloridrato che è poco solubile rimane quasi tutto fuso al disotto della soluzione. Mano a mano che la reazione si compie esso si scioglie e ciò avviene

più presto se si può agitare il recipiente e mescolare i due liquidi. Quando il cloridrato di idrazina è quasi completamente sciolto si separa una sostanza cristallina che è del cloruro d'ammonio e che va aumentando col completarsi della reazione. Il tempo necessario è più o meno breve a seconda della quantità delle sostanze adoperate e a seconda del maggiore o minor contatto fra la soluzione alcoolica e il cloridrato fuso, determinato dalla forma del vaso e dal rimescolamento che si è avuto cura di fare. In generale 10 ore sono sufficienti per completare la reazione.

Il prodotto è costituito dal deposito cristallino e dal liquido alcoolico appena colorato in giallo e di un forte odore di ammoniaca.

Per separare il guanazolo conviene sciogliere tutto nell'acqua, scacciare l'alcool a bagnomaria e quindi aggiungere del solfato di rame: si forma un precipitato verde-sporco che aumenta molto aggiungendo goccia a goccia dell'ammoniaca, finchè il color verde non tende a passare all'azzurro. Questo precipitato è un solfato di rame e di guanazolo. Fu raccolto alla pompa, ben lavato e quindi sottoposto alla corrente dell'idrogeno solforato sospendendolo nell'acqua. Dal liquido acquoso si ricava cristallizzato il solfato di guanazolo, che si purifica cristallizzandolo una volta dall'acqua e quindi decomponendolo colla barite e togliendo l'eccesso di questa coll'anidride carbonica, rimane in soluzione il guanazolo che per concentrazione si separa cristallizzato.

Fu purificato crstallizzandolo nuovamente dall'acqua e si ottenne in bei cristalli bianchi trasparenti e fusibili a 206°.

Una operazione fatta con 12 gr. di monocloridrato di idrazina fornirono gr. 7,5 di guanazolo puro; ciò che rappresenta un rendimento del 50 % della quantità teoretica.

Gr. 0,3634 di sostanza dettero gr. 0,03232 di CO_2 e gr. 0,1666 di H_2O.

Gr. 0,0998 di sostanza fornirono 61,2 cc. d'azoto a 20° e 754 mm., corrispondenti a 56,3 cc. a 0° e 760 mm.; ossia gr. 0,7062 di azoto.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_2N_5H_5$
C =	24,23	24,24
H =	5,09	5,05
N =	70,76	70,70

È solubilissimo nell'acqua, assai nell'alcool ed insolubile nell'etere, nel cloroformio e nella benzina. La soluzione acquosa reagisce debolmente alcalina alle carte di tornasole. Col percloruro di ferro dà un'intensa colorazione rossa che scompare cogli acidi minerali. Col nitrito potassico in soluzione acida dà un precipitato giallo che non fu ancora studiato, ma che indubbiamente è derivato nitroso. Col solfato di rame, col cloruro mercurico e col nitrato d'argento dà dei precipitati ben definiti.

Il collega Prof. G. B. Negri ha determinato la forma cristallina del guanazolo e mi ha gentilmente comunicato quanto appresso:

Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b : c = 4,2744 : 1 : 2,4967$$

$$\beta = 88^{0},14' \, {}^{1}/_{2}.$$

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
$100 : 11\bar{1}$	78°.14' — 78°,29'	78°,22'	*	4
$001 : \bar{1}11$	68 ,53 — 69 ,07	69 ,02	*	3
$\bar{1}11 : 11\bar{1}$	49 ,05 — 49 ,21	49 ,12	*	4
100 : 101	57 ,46 — 58, 37	58 ,11	58°,24'	3
101 : 001	29 ,39 — 30 ,15	30 ,00	29 ,50	3
$001 : \bar{1}00$	91 ,43 — 91 ,50	91 ,47	91 ,45 ½	5
$101 : \bar{1}11$	78 ,00 — 78 ,19	78 ,13	78 ,12	3

I cristalli sono incolori, trasparenti, d'abito prismatico, allungati generalmente nel senso di [010]. Le facce di (100) dominano sovente su quelle delle altre forme. La $(\bar{1}11)$ offre spesso nello stesso cristallo facce disugualmente estese. Nella maggior parte dei cristalli esaminati le facce sono lisce, piane e riflettono al goniometro immagini ben definite.

Non è stato possibile rintracciare sfaldatura di sorta. Sopra le facce della zona (010) notasi costantemente estinzione retta.

Bicloridrato di guanazolo $C_2H_5H_5$, 2HCl. — Si ottiene sciogliendo il guanazolo nell'acido cloridrico concentrato in cui è solubilissimo ed evaporando la soluzione fino a consistenza sciropposa. Dopo poco tempo il liquido denso si rapprende in cristalli lunghi aghiformi, riuniti in masse raggiate. Questo sale fonde a 145° senza alterarsi, ha reazione alle carte fortemente acida, è molto solubile nell'acqua e nell' alcool. L' analisi fu fatta determinando per pesata l' acido cloridrico assorbito da una quantità determinata di guanazolo.

Gr. 0,5106 di guanazolo trasformato in bicloridrato e questo seccato alla stufa a 100° per quattro ore pesava gr. 0,725; ossia si era combinato con gr. 0,2144 di acido cloridrico.

	trovato %	calcolato per $C_2N_5H_5$, 2HCl
HCl=	43,08	42,44

Monocloridrato di guanazolo $C_2N_5H_5$, HCl.—Il bicloridrato che allo stato secco non si altera a 100°, si dissocia in soluzione acquosa in acido cloridrico e monocloridrato. Infatti evaporando la soluzione un poco di acido cloridrico se ne va e si ha una miscela dei due cloridrati, ripetendo l' operazione varie volte si ottiene il monocloridrato puro. Coli' alcool questa dissociazione è più manifesta giacchè i due cloridrati essendo in questo liquido un po' meno solubili che nell'acqua; quando si scioglie a caldo il bicloridrato si depongono nel raffreddamento due specie di cristalli : gli uni di bicloridrato in masse rotondeggianti dure fus. a 145°, gli altri in aghetti ben formati fusibili a 100° che sono di monocloridrato.

Per ottenere subito il monocloridrato puro il modo migliore è di aggiungere alla soluzione alcoolica nel bicloridrato tanto etere finchè il liquido s' intorbidi. Dopo poco si separa in bei cristalli aghiformi bianchi fusibili a 100°. È molto solubile nell' acqua e nell'alcool ed è insolubile nell'etere.

Gr. 0,0966 di sostanza seccata sull' acido solforico consumarono 7 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d' argento, corrispondenti a gr. 0,02485 di cloro.

	trovato %	calcolato per $C_2N_5H_5$. HCl
Cl=	25,72	26,19

Col cloruro platinico questo cloridrato da un liquido sciropposo del quale non potei ottenere nessun prodotto cristallizzato.

Solfato di guanazolo $C_2N_5H_5 . SO_4H_2 , 2H_2O$. — Si ottiene come fu detto sopra nella preparazione stessa del guanazolo, togliendo il rame coll'idrogeno solforato dal solfato ramico guanazolico. Cristallizzato dall'acqua in cui è assai solubile, si ottiene in cristalli bianchi aggruppati in masse rotondeggianti.

Gr. 0,916 di solfato di guanazolo seccato all' aria perse a 100° gr. 0,101 di acqua.

Gr. 0,7222 di solfato di guanazolo perse a 100° gr. 0,0794 di acqua.

	trovato %		calcolato per $C_2N_5H_5 . SO_4H_2 , 2H_2O$
H_2O=	11,02	10,99	10,84

Gr. 0,273 di so fato di guanazolo anidro fornirono gr. 0,2128 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,0898 di SO_4H_2.

Gr. 0,138 di solfato di guanazolo anidro fornirono 55,2 cc. d'azoto a 13° e 765 mm., corrispondenti a 52,12 cc. a 0° e 760 mm., ossia gr. 0,06537 di azoto.

	trovato %	calcolato per $C_2N_5H_5 . SO_4H_2$
SO_4H_2=	32,78	33,10
N=	47,36	47,29

Nitrato di guanazolo $C_2N_5H_5 . NO_3H$. — Fu ottenuto trattando il guanazolo col nitrato d' argento e il composto ottenuto, che è il nitrato d'argento e di guanazolo, decomponendolo in sospensione nell'acqua coll' idrogeno solforato. Il liquido dette per concentrazione il nitrato di guanazolo in piccolissimi cristalli formanti una crosta bitorzoluta. Fonde a 165°, è molto solubile nell'acqua, discretamente nell'alcool.

Gr. 0,148 di sostanza fornirono 67,4 cc. d'azoto a 24° e 755 mm., corrispondenti a 61,53 cc. di azoto a 0° e 760 mm.; ossia gr. 0,07718 di azoto.

	trovato %	calcolato
N=	52,14	51,85

Picrato di guanazolo $C_2N_5H_5 . C_6H_3N_3O_7$. — Precipita in polvere gialla aggiungendo al guanazolo una soluzione di acido picrico. Cristallizzato dall' acqua è in lamelle gialle splendenti fusibili a 245°. È poco solubile nell'alcool e nell'acqua.

Gr. 0,2900 di sostanza fornirono gr. 0,3094 di CO_2 e gr. 0,0782 di H_2O.

Gr. 0,172 di sostanza fornirono 48 cc. d'azoto a 9° e 761 mm., corrispondenti a 46,52 cc. a 0° 760 mm.; ossia gr. 0,05835 di azoto.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
C=	29,09	29,26
H=	2,99	2,43
N=	33,92	34,14

Nitrato argentico guanazolico $NO_3AgC_2H_5N_5$.—Si ottiene aggiungendo il nitrato d' argento alla soluzione acquosa del guanazolo. Precipita in fiocchi bianchi, insolubili nell'acqua, solubili nell'acido nitrico e nell' ammoniaca. All' aria annerisce lentamente; scaldato si decompone lasciando argento metallico puro.

Gr. 0,4005 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,1622 di argento.

Gr. 0,219 di sostanza dettero 58,2 cc. d' azoto a 21° e 760 mm., corrispondenti a 54 cc. a 0° e 760 mm.; ossia gr. 0,0677 di azoto.

	trovato %	calcolato
Ag=	40,49	40,16
N=	30,93	31,22

Solfato ramico guanazolico $SO_4CuC_2N_5H_5$, $5H_2O$.— Aggiungendo goccia a goccia del solfato di rame ad una soluzione di guanazolo, si forma prima un precipitato fioccoso, amorfo, verde sporco; aggiungendo ancora del solfato di rame questo precipitato si ridiscioglie e quasi subito si depone un sale verde cupo cristallizzato in microscopiche tavolette rettangolari aggruppate fra loro. Per aggiunta di un'altra quantità di solfato di rame esso si trasforma in un nuovo sale di un bel colore verde pisello e di un aspetto

cristallino differente. Al microscopio la differenza fra il sale verde scuro e quello verde chiaro si apprezza benissimo sia per la forma sia per il colore.

Mi sono accertato che questa trasformazione avviene soltanto con un eccesso di solfato di rame. La sostanza verde chiara essendo più facile ad ottenersi pura fu analizzata. Contiene acqua di cristallizzazione che non perde completamente che a 200°; ma lentamente ne perde una parte anche nel vuoto sull'acido solforico e ciò basta perchè cambi di aspetto doventando una polvere marrone.

I. gr. 0,4539 di sostanza seccata all'aria persero a 200° gr. 0,1170 di acqua e fornirono gr. 0,099 di ossido di rame.

II. gr. 0,4138 di sostanza seccata all'aria persero a 200° gr. 0,1061 di acqua e fornirono gr. 0,0911 di ossido di rame.

III. gr. 0,25054 di sostanza seccata all' aria fornirono 35,8 cc. di azoto a 21° e 750 mm., corrispondenti a 32,93 cc. a 0° e 760 mm.; ossia gr. 0,0413 di azoto.

E sopra 100 parti :

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	per $C_2N_5H_5CuSO_4$
$H_2O=$	25,77	25,64	—	25,86
$Cu=$	17,40	17,56	—	18,11
$N=$	—	—	20,11	20,11

Cloruro mercurico guanazolico $HgCl_2$, $2C_2N_5H_4HgCl$. — Si ottiene aggiungendo il cloruro mercurico ad una soluzione acquosa di guanazolo. Forma un precipitato bianco insolubile nell' acqua, solubilissimo nell'acido cloridrico; mentre si scioglie con difficoltà nell'acido nitrico.

I. gr. 0,2914 di sostanza seccata a 100° fornirono gr. 0,2140 di solfuro di mercurio, corrispondenti a gr. 0,1844 di mercurio.

II. gr. 0,1669 di sostanza nella determinazione del cloro col metodo di Volhard, previa decomposizione col carbonato sodico puro, consumarono 7,2 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a 0,02556 di cloro.

III. gr. 0,1954 di sostanza fornirono 34,3 cc. di azoto a 20°,5 e

759 mm., corrispondenti a 22,6 cc. a 0° e 760 mm.; ossia gr. 0,02834 di azoto.

E sopra 100 parti :

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$HgCl_2$, $2C_2N_5H_4HgCl$
Hg=	63,30	—	—	63,96
Cl=	—	15,31	—	14,92
N=	—	—	15,02	15,13

Cloruro doppio di mercurio e di guanazolo $HgCl_2$, $2C_2N_5H_5 . HCl$. — Si forma sciogliendo il precedente composto nell'acido cloridrico diluito. Se la soluzione si fa concentrata si depongono subito dei cristalli bianchi, lunghi, setacei i quali raccolti alla pompa, spremuti fra carta e seccati nel vuoto sulla calce furono analizzati. Colla stessa quantità di sostanza fu dosato prima il mercurio precipitandolo coll' idrogeno solforato e nel liquido filtrato acidulato con un po' di acido nitrico e scaldato per togliere l' eccesso dell'acido solfidrico fu dosato il cloro volumetricamente.

Gr. 0,306 di sostanza fornirono gr. 0,1819 di solfuro di mercurio corrispondenti a gr. 0,1137 di mercurio e consumarono 23 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di argento corrisp. a gr. 0,08165 di cloro.

	trovato %	calcolato
Cl=	26,68	26,19
Hg=	37,16	36,90

Cloruro doppio di mercurio e di guanazolo $HgCl_2$, $C_2N_5H_5HCl$.— Il composto precedente sciolto a caldo nell'acqua distillata si dissocia e per raffreddamento si depone un altro cloruro doppio in cristalli aghiformi aggruppati in masse rotondeggianti, discretamente solubile nell'acqua e nell'alcool, fusibile a 220°.

Gr. 0,2753 di sostanza seccata a 100° fornirono gr. 0,157 di solfuro di mercurio, corrispondenti a gr. 0,1353 di mercurio, e consumarono 20,3 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di argento corrispondenti a gr. 0,072 di cloro.

	trovato %	calcolato
Hg=	49,16	49,20
Cl=	26,17	26,19

Genova. Laboratorio di chimica generale della R. Università.

Urazolo e triazolo;

di G. PELLIZZARI e G. CUNEO.

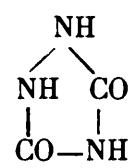
(*Giunta il 4 maggio 1894*).

In un lavoro sopra l' azione della fenilidrazina con alcuni composti amidati ([1]) uno di noi ottenne coll'urea la fenilsemicarbazide

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NH_2 . NHC_6H_5 = NH_3 + CO\begin{matrix}\diagup NH . NHC_6H_5\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

Più tardi Pinner ([2]) cambiando le condizioni dell'esperimento e le proporzioni fra le due sostanze, oltre la fenilsemicarbazide ebbe un altro composto derivante da due molecole di urea ed una di fenilidrazina che chiamò *fenilurazolo*

```
   C6H5 . N
         / \
       NH   CO
       |    |
       CO - NH
```

Skinner e Buhemann ([3]) ottennero lo stesso corpo per azione del biurete sulla fenilidrazina. Pinner ([4]) descrisse pure l' *orto* e *para* tolilurazolo. Dopo questi lavori nuli' altro fu fatto in proposito e siccome noi ci occupavamo in questi ultimi tempi dei derivati che si ottengono dalla guanidina colle idrazine, per la grande analogia che esiste fra questi prodotti e i derivati dell'urea, abbiamo crecreduto conveniente di studiare l'azione dell'urea sui sali di idrazina allo scopo di arrivare alla sintesi di quel nucleo pentagonale ancora sconosciuto che fu chiamato *urazolo*

([1]) G. Pellizzari, Gazz. chim. it. 1886, pag. 200.
([2]) Berichte 1887, pag. 2358.
([3]) Journ. of chem. Soo. 1888, pag. 550.
([4]) Berichte 1888, pag. 1219.

Questa sostanza come i suoi derivati hanno acquistato oggi una maggiore importanza, giacchè rientrano certamente nella serie triazolica: infatti noi siamo riusciti facilmente a trasformare l'urazolo in triazolo.

Azione dell' urea sui sali di idrazina.

L' urea agisce facilmente sui sali di idrazina. Il nostro scopo essendo quello di arrivare all'urazolo abbiamo preso quantità tali di sostanze corrispondenti almeno a due molecole di urea per una di idrazina. La reazione deve compiersi con eliminazione di tre molecole di ammoniaca

$$2NH_2 . CO . NH_2 + N_2H_4 = 3NH_3 + C_2H_3N_3O_2$$

Essa però avviene in due fasi nettamente distinte di cui è comodo usufruire per la facile purificazione dell' urazolo. Ad una temperatura relativamente bassa si eliminano soltanto due molecole di ammoniaca formandosi l'*idrazodicarbonamide* [1]

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 . CO . NH_2 \\ \\ NH_2 . CO . NH_2 \end{matrix} = 2NH_3 + \begin{matrix} NH . CO . NH_2 \\ | \\ NH . CO . NH_2 \end{matrix}$$

e questa scaldata al suo punto di fusione perde un'altra molecola di ammoniaca formando l'*urazolo*

$$\begin{matrix} NH . CO . NH_2 \\ | \\ NH . CO . NH_2 \end{matrix} = NH_3 + \begin{matrix} & NH & \\ / & & \backslash \\ NH & & CO \\ | & & | \\ CO & — & NH \end{matrix}$$

Praticamente è comodo approfittare di questo fatto giacchè appena avvenuta la prima reazione si arresta il riscaldamento e si separa l' idrazodicarbonamide, pochissimo solubile nell' acqua, dai sali ammonici che insieme si formano e dall' eccesso di urea che

[1] Thiele, Annalen der chemie Band. 270, p. 1.
T. Curtius e K. Heidenreich, Berichte 1894, p. 55.

è bene impiegare; poi riscaldando l' idrazodicarbonamide pura la terza molecola di ammoniaca, non trovando nessun acido minerale per salificarsi, si sviluppa allo stato gassoso e si ottiene dell'urazolo quasi puro.

Noi abbiamo provata l'azione dell' urea col *mono* e bicloridrato di idrazina e col solfato: avendo visto che la reazione viene egualmente bene coll' uno come con gli altri sali abbiamo preferito il solfato, giacchè questo si trova ora in commercio. L' urea è bene prenderla in quantità eccedente a quella calcolata: 9 parti di urea e 18 parti di solfato di idrazina furono intimamente mescolate e scaldate in una bevuta a bagno di acido solforico. A 120°, quando tutta l' urea è fusa, si forma un po' di schiuma per leggero svolgimento di ammoniaca, agitando la massa con una bacchetta si fa pastosa e ad un tratto con grande svolgimento di ammoniaca e con spontaneo innalzamento di temperatura a 150-160° tutto si solidifica. Dopo raffreddamento si trattò il prodotto con poca acqua scaldando la bevuta a bagnomaria finchè tutto si disgregasse in una polvere bianca pesante che è l'idrazodicarbonamide. Si lasciò raffreddare il liquido e si raccolse la sostanza sul filtro alla pompa lavandola con poca acqua.

Nelle acque si trova il solfato di ammonio, dell' urea e un po' di idrazodicarbonamide che si può ricuperare per cristallizzazione. Il rendimento è buonissimo: in una preparazione con 75 grammi di solfato d' idrazina si ottennero 66 gr. d'idrazodicarbonamide e cioè il 97 % della quantità teoretica. Cristallizzata dall' acqua si presenta in cristalletti bianchi lucenti fusibili con decomposizione a 250°.

Gr. 0,2417 di sostanza dettero 94,4 cc. di azoto a 11° e 766 mm., corrispondenti a 91,45 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,114714.

Gr. 0,112 di sostanza fornirono 44,5 cc. a 12° e 751 mm., corrispondenti a 42,1 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,05281.

E sopra 100 parti:

	trovato		calcolato
N=	47,45	47,15	47,16

In tutte le sue proprietà si mostra identica all' idrazodicarbonamide, che il Thiele ottenne dal cianato potassico e solfato di idrazina.

Abbiamo determinata la solubilità dell'idrazodicarbonamide nell'acqua ed abbiamo trovato che 100 parti di soluzione satura a 15°,5 ne tengono disciolti gr. 0,0238.

Trasformazione dell'idrazodicarbonamide in urazolo.

L' idrazodicarbonamide fu messa in una bevuta e scaldata lentamente in un bagno di acido solforico. Verso 180° comincia un leggero sviluppo di ammoniaca che cresce rapidamente al punto di fusione della sostanza e cioè verso 250°. Quando la fusione è completa, lo sviluppo di ammoniaca copiosissimo produce molta schiuma: dopo 10 minuti circa lo sviluppo gassoso diminuisce ed allora si deve sospendere il riscaldamento. In tal modo, benchè tutta la idrazodicarbonamide non sia decomposta, tuttavia si ha il rendimento migliore di urazolo: noi siamo arrivati ad ottenere il 66,5 per $^0/_0$ della quantità calcolata. Se invece si prolunga il riscaldamento in modo che tutta l'idrazodicarbonamide sia decomposta il rendimento dell'urazolo è molto minore; giacchè anch'esso a quella temperatura subisce una decomposizione. La massa raffreddandosi si solidifica in una massa dura vetrosa. Il prodotto con acqua a bagnomaria si scioglie in massima parte, restando indisciolta la idrazodicarbonamide che non reagì e che si separa per filtrazione serbandola per una successiva operazione. Il liquido filtrato per concentrazione depone dei cristalli di urazolo un po' colorati in giallo e poco ben formati; se però si aggiunge un po' di acido cloridrico si ottiene subito l'urazolo in bei cristalli incolori i quali purificati con una cristallizzazione dall'acqua fondono decomponendosi a 244°.

Gr. 0,2429 di urazolo dettero gr. 0,2137 di CO_2 e gr. 0,0694 di H_2O.

Gr. 0,1478 di urazolo fornirono 51,9 cc. d'azoto a 16° e 760 mm., corrispondenti a cc. 49,02 di azoto a 0° e 760 mm.; ossia N = 0,0614906.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_2O_2N_3H_3$
C=	23,99	23,76
H=	3,17	2,97
N=	41,60	41,58

L'urazolo è molto solubile nell'acqua, discretamente nell'alcool ed insolubile nell'etere. Si scioglie benissimo nell' acido cloridrico concentrato da cui cristallizza inalterato. Coll' acido nitrico concentrato si ossida rapidamente con effervescenza e il liquido prende una fugace colorazione rossa. Sciolto nell'acido solforico concentrato per aggiunta di una piccola quantità di acido nitrico dà una bella colorazione rosso-viola che scompare coll' acqua. Riduce a freddo la soluzione d'argento ammoniacale e con difficoltà riduce il liquido cupro-potassico.

L'urazolo col cloruro ferrico dà una bella colorazione rossa. La reazione è molto sensibile; se però si aggiunge dell'acido cloridrico diminuisce ed anche scompare a seconda della quantità che se ne aggiunge.

Probabilmente questa colorazione è dovuta ad un prodotto di ossidazione inquantochè si ottiene anche coll'acqua di bromo, coll'ipoclorito calcico e col bicromato potassico ed acido solforico.

L' urazolo è un acido abbastanza energico, arrossa fortemente le carte azzurre di tornasole e decompone i carbonati.

La determinazione acidimetrica fatta colla potassa e col tornasole dette dei resultati corrispondenti al *sale monopotassico* $C_2O_2N_3H_2K$.

Gr. 0,1164 di urazolo consumarono 11,4 cc. di soluzione normale di potassa, corrispondenti a gr. 0,04446 di potassio.

Gr. 0,1256 di urazolo consumarono 12,4 cc. di soluzione normale di potassa corrispondenti a gr. 0,04834 di potassio.

E sopra 100 parti di urazolo:

	trovato		calcolato per $C_2O_2N_3H_2K$
K=	38,20	38,48	38,61

Sale ammonico $C_2O_2N_3H_2 . NH_4$. — Si ottiene sciogliendo a caldo l'urazolo in poca ammoniaca. Per raffreddamento della soluzione si separa il sale in cristalli bianchi i quali raccolti alla pompa e seccati nel vuoto furono analizzati.

Gr. 0,1651 di sostanza fornirono 67,8 cc. di azoto a 25° e 754 mm., corrispondenti a 61,61 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N=gr. 0,077283 di azoto.

	trovato %	calcolato
N=	47,00	47,45

È un sale poco stabile; a 100° si decompone lentamente perdendo ammoniaca.

Un'altra analisi del sale ammonico fu fatta determinando l'ammoniaca che assorbe una determinata quantità di urazolo.

Gr. 0,4358 di urazalo a tale scopo furono sciolti in un eccesso di ammoniaca in una capsula di platino. Si lasciò evaporare all' aria il liquido e il composto ammonico ottenuto si tenne nel vuoto sull'acido solforico fino a peso costante. L'aumento di peso dovuto all'ammoniaca fu di gr. 0,0742.

E sopra 100 parti di urazolo:

	trovato	calcolato per $C_2O_2N_3H_2 . NH_4$
$NH_3=$	17,02	16,83

Questo sale messo nella stufa a 100° perdè lentamente tutta l'ammoniaca assorbita e si ebbero nuovamente gr. 0,4358 di urazolo libero.

Sale argentico $C_2O_2N_3H_2Ag$. — Si forma aggiungendo del nitrato di argento ad una soluzione di urazolo. È una polvere bianca, amorfa, pochissimo solubile nell'acqua e solubile nell' ammoniaca. Ottenuto per precipitazione dalla soluzione acquosa di urazolo, come ci dimostrarono diverse analisi, contiene una quantità d'argento un poco minore di quella richiesta dalla formula.

Se invece si scioglie l'urazolo nell'alcool e si aggiunge il nitrato d'argento, il sale che si ottiene corrispoude più esattamente alla formula.

Gr. 0,6048 di questo sale argentico disseccato nel vuoto dettero gr. 0,3105 di argento.

	trovato %	calcolato
$Ag=$	51,34	51,92

Sale di bario $(C_2O_2N_3H_2)_2Ba , 3H_2O$.—Fu preparato aggiungendo all' urazolo dell' idrato baritico fino a reazione alcalina e quindi togliendone l'eccesso coll' anidride carbonica. La soluzione filtrata per concentrazione depose il sale baritico in cristalli incolori, trasparenti, discretamente solubili nell' acqua ; i quali perdono tutta l'acqua di cristallizzazione soltanto a 130°.

Gr. 0,3028 di sale baritico essiccato all'aria perdono a 130° grammi 0,0419 di acqua.

	trovato %	calcolato per $(C_2O_2N_3H_2)_2Ba$, $3H_2O$
H_2O=	13,83	13,81

Gr. 0,2655 di sale baritico anidro dettero gr. 0,181 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,1064 di bario.

Gr. 0,2122 di sale baritico anidro dettero gr. 0,145 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,08526 di bario.

	trovato %		calcolato per $(C_2O_2N_3H_2)_2Ba$
Ba=	40,07	40,17	40,65

I sali sopradescritti hanno reazione neutra alle carte di tornasole e in essi l'urazolo si mostra un acido monobasico; sembra però che tutt'e tre gli atomi d'idrogeno possano venire sostituiti con un metallo. Infatti se ad una soluzione acquosa di urazolo si aggiunge dell'acetato basico di piombo, si ottiene un precipitato polverulento, che lavato con acqua bollita e seccato nel vuoto dà all'analisi dei resultati che, pur non essendo molto esatti, dimostrano a nostro parere l'esistenza di un *sale tripiombico* $(C_2O_2N_3)_2Pb_3$.

Gr. 0,524 di questo sale fornirono gr. 0,4386 di ossido di piombo, corrispondenti a gr. 0,4071 di piombo.

Gr. 0,4386 di sostanza fornirono gr. 0,3558 di ossido di piombo, corrispondenti a gr. 0,258 di piombo.

Gr. 0,3526 di sostanza fornirono gr. 0,2948 di ossido di piombo, corrispondenti a gr. 0,2736 di piombo.

	trovato %			calcolato per $(C_2O_2N_3)_2Pb_3$
Pb=	77,60	77,09	77,59	76,00

Questo eccesso nella quantità di piombo dipende probabilmente da un poco di ossido di piombo che il sale nel precipitare trascina seco; cosa che del resto si verifica sovente nei sali ottenuti coll'acetato basico di piombo. Questo sale tripiombico è decomposto dall'anidride carbonica. Per doppia decomposizione col sale d'ammonio abbiamo ottenuto altri sali che non furono analizzati:

col solfato di zinco dà un precipitato bianco fioccoso;

col nitrato mercuroso un precipitato bianco fiocсoso;

col cloruro mercurico un precipitato bianco polverulento;

col nitrato di cobalto un precipitato fioccoso che poi si trasforma in una polvere cristallina rosea discretamente solubile in acqua;

col solfato di rame un precipitato verde-sporco amorfo, insolubile nell'acqua;

coll'acetato d'uranio un precipitato polverulento giallo discretamente solubile nell'acqua.

Azione del biurete sull' idrazina.

L'urazolo si può facilmente ottenere anche per l'azione del biurete sopra un sale di idrazina

$$NH\begin{matrix} \diagup CO.NH_2 \\ \diagdown CO.NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = 2NH_3 + NH\begin{matrix} \diagup CO-NH \\ \diagdown CO-NH \end{matrix}\Big|$$

Il biurete fu prima disseccato alla stufa per averlo anidro e quindi mescolato intimamente alla quantità equimolecolare del saie di idrazina fu scaldato a bagno di acido solforico.

Noi abbiamo provato la reazione col solfato, col mono e col bicloridrato di idrazina ed abbiamo avuto con l'un sale come coll'altro l'identico resultato. La reazione si compie verso 150-160°; la massa fonde, rigonfia per sviluppo di ammoniaca eppoi doventa pastosa.

Il prodotto trattato con acqua fredda si scioglie quasi completamente rimanendo sospesa una piccola quantità di una polvere bianca cristallina. La soluzione ottenuta dà per concentrazione dei cristallini fusibili a 245° con decomposizione, che sono urazolo, e rimane nelle acque madri il solfato o cloruro d'ammonio formatosi a seconda del sale d'idrazina che fu preso per la reazione.

Gr. 0,1870 di urazolo ottenuto dal biurete fornirono 67,8 cc. di azoto a 24° e 754 mm., corrispondenti a 61,97 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N = 0,0777.

	trovato %	calcolato
N=	41,56	41,58

Il rendimento dell' urazolo dal biurete è assai buono; mentre

quella parte del prodotto che rimane indisciolta nell'acqua fredda è assai scarsa. Essa fu raccolta e per mezzo di alcune cristallizzazioni dall'acqua calda separammo due sostanze differenti, di cui una infusibile, di forte reazione acida che abbiamo riconosciuta essere acido cianurico; l' altra in piccoli cristalli fusibili con decomposizione a 250° e che all' analisi corrisponde all' idrazodicarbonamide.

Gr. 0,135 di questa sostanza fornirono 55,8 cc. di azoto a 24° e 756 mm., corrispondenti a 51,01 cc. a 0° e 760 mm.; ossia N = 0,06398.

	trovato %	calcolato per $C_2O_2N_4N_6$
N=	47,39	47,47

Credevamo in principio che invece dell' idrazodicarbonamide si trattasse di un composto isomerico e cioè dell'amidobiurete, il quale rappresenterebbe un prodotto intermedio della reazione prima di arrivare all'urazolo [1]. Però la solubilità della sostanza, l'aspetto cristallino, il punto di fusione e tutte le altre proprietà ci hanno dimostrato che si trattava di idrazodicarbonamide. La costituzione di questo corpo è tale che la sua formazione dal biurete non può spiegarsi con una reazione diretta; ma deve dipendere da un prodotto secondario. Comunque sia, avendo visto che l'idrazodicarbonamide decomponendosi dà l' urazolo, si potrebbe supporre che quello ottenuto dal biurete non si fosse formato che in seguito alla decomposizione dell' idrazodicarbonamide di cui se ne trova una piccola quantità nel prodotto. A togliere qualunque dubbio basta

[1] La reazione potrebbe avvenire in due fasi corrispondenti a quelle che abbiamo descritte nella formazione dell'urazolo dall'urea

$$NH\begin{cases} CO\,.\,NH_2 \\ CO\,.\,NH_2 \end{cases} + NH_2\,.\,NH_2 = NH_3 + \underset{\text{amidobiurete}}{NH\begin{cases} CO\,.\,NH\,.\,NH_2 \\ CO\,.\,NH_2 \end{cases}}$$

$$NH\begin{cases} CO\,.\,NH\,.\,NH_2 \\ CO\,,\,NH_2 \end{cases} = NH_3 + \underset{\text{urazolo}}{NH\begin{cases} CO\,.\,NH \\ CO\,.\,NH \end{cases}\!\!\Big|}$$

por mente al fatto che tanto la reazione dei sali di idrazina coll' urea come quella col biurete avvengono alla temperatura di 150–160° e mentre coll'urea il prodotto principale è l'idrazodicarbonamide (rendimento 97 %), col biurete questa sostanza si forma in quantità piccolissima e il prodotto principale è l'urazolo.

Se anche col biurete si formasse come primo prodotto l'idrazodicarbonamide essa rimarrebbe tutta inalterata, giacchè il suo punto di decomposizione è circa 100° più alto di quello a cui avviene la reazione. La sintesi dell'urazolo dal biurete avviene dunque a seconda della equazione che abbiamo scritta e quella poca idrazodicarbonamide non è che il risultato di una reazione secondaria. Siccome insieme all' idrazodicarbonamide abbiamo trovato un po' di acido cianurico, questo deve provenire dalla nota decomposizione del biurete in ammoniaca ed acido cianurico. Forse però come prodotto immediato della decomposizione del biurete deve aversi dell' acido cianico e se questo si trova in contatto coll' idrazina potrà formare l'idrazodicarbonamide

$$2CONH + NH_2 . NH_2 = NH_2 . CO . NH . NH_2 . CO . NH_2$$

Sintesi del triazolo.

Il dottor Andreocci con una serie di trasformazioni partendo dal fenilmetilpirrodiazolone ottenne l' acido carbotriazolico (ac. carbopirrodiazolico) e questo scaldato a 120° gli dette il triazolo o pirrodiazolo libero ([1]). Ottenne pure il triazolo ossidando il feniltriazolo col permanganato potassico. Il Bladin, quasi contemporaneamente, in seguito ai suoi studii sulla dicianfenilidrazina, passando successivamente per diversi prodotti triazolici, arrivò all'acido carbotriazolico e da questo ricavò il triazolo libero ([2]). L' urazolo differisce del triazolo per due atomi d'ossigeno in più che contiene. Per operare questa riduzione abbiamo adoperato il pentasolfuro di fosforo che dette così buoni resultati al dottor Andreocci nella trasformazione dei composti pirrazolonici e pirrodiazolonici in com-

([1]) Ricerche eseguite nell' Istituto chimico di Roma nell' anno 1891-1892, pag. 384.

([2]) Beriche 1892, pag. 741.

posti pirrazolici e triazolici (l. c.). La reazione avviene facilmente e con buon rendimento

```
   NH                NH
  /  \              /  \
NH   CO — O2 = N    CH
|     |          ||    ||
CO — NH          CH — N
```

urazolo triazolo

Gr. 10 di urazolo furono mescolati intimamente con 20 gr. di pentasolfuro di fosforo e scaldati in una bevuta a bagno di acido solforico. Verso 180° la massa si fa pastosa e comincia a reagire, innalzando la temperatura fino a 200° la reazione si fa vivace con rigonfiamento della sostanza e sviluppo di idrogeno solforato: un poco di solfo sublima sulle pareti del vaso. Dopo circa 10 minuti la massa diviene tranquilla e quasi solida. Allora fu cessato il riscaldamento e si ottenne una massa compatta opaca di un colore grigiastro. Per decomporre l'eccesso di solfuro di fosforo e gli altri composti fosforati e solforati si trattò il prodotto con acqua: esso si disgregò sviluppando abbondante quantità di acido solfidrico poi per completare la decomposizione aggiungemmo della potassa. Ottenemmo così un liquido gialliccio che conteneva disciolto il triazolo formatosi. Per separarlo abbiamo profittato anche noi del composto insolubile che forma col solfato di rame in soluzione neutra o leggermente acida per acido acetico. Si trattò il liquido con acido solforico e si scaldò fino all' ebullizione per scacciare tutto l'idrogeno solforato, quindi si aggiunse un' abbondante quantità di solfato di rame, in tali condizioni il triazolo rimane disciolto e solo si precipitò in poca quantità un composto ramico verde sporco che fu separato per filtrazione. Il liquido si neutralizzò coll'ammoniaca e quindi si rese leggermente acido con acido acetico. In tal modo si separò un abbondante precipitato azzurro-chiaro di solfato ramico triazolico.

Fu raccolto e lavato accuratamente ,quindi in sospensione nell'acqua fu sottoposto all'azione dell'idrogeno solforato per eliminare il rame. Il liquido ottenuto fu concentrato a bagnomaria eppoi fu trattato coll'idrato di bario per togliere l' acido solforico e la soluzione acquosa di triazolo fu evaporata a b. m., coprendo la cap-

sola coll'imbuto condensatore di V. Meyer. Così potemmo constatare che il triazolo un poco distilla col vapor d'acqua e con tale apparecchio una parte venne recuperata.

Perciò, arrivati ad una concentrazione tale che il liquido si mostrava assai denso si determinò il disseccamento sull'acido solforico. Il prodotto greggio fu purificato per sublimazione e diede gr. 2,5 di triazolo, corrispondenti ad un rendimento del 37,7 % della quantità teoretica. Esso è in bei aghi lunghi fus. a 121° i quali mostrarono tutte le proprietà già descritte dai rammentati autori. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, dà dei precipitati insolubili col solfato di rame, col cloruro mercurico e col nitrato d'argento. Soltanto abbiamo da notare che il nostro triazolo non mostra nessun odore.

Gr. 0,0988 di sostanza fornirono 50 cc. di azoto a 12° e 760 mm., corrispondenti a gr. 0,06007 di azoto.

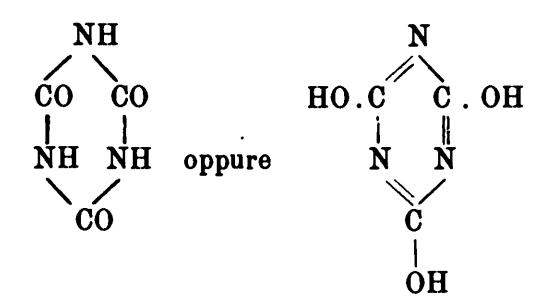
	trovato %	calcolato $C_2H_3N_3$
N =	60,80	60,87

Questa sintesi che fornisce il triazolo con soddisfacente rendimento e partendo da sostanza che ora si trovano in commercio a poco prezzo, altre a dare un metodo speditivo per la preparazione in questa interessante sostanza, aveva per noi anche l' interesse speciale di mostrare che l'urazolo e i suoi derivati altro non sono che composti triazolici [1].

Riguardo alla costituzione dell'urazolo abbiamo accettata quella che direttamente si deduce dai composti dai quali deriva ; ma dobbiamo ricordare che anche il Pinner parlando del fenilurazolo accennava alla possibilità di una formula ossidrilica

```
      NH                      NH
     /  \                    /  \
   NH    CO    oppure       N    C . OH
   |     |                  |    |
   CO —  NH            HO . C —— N
```

[1] In questo laboratorio si stanno facendo ricerche per trasformare gli alchilurazoli nei corrispondenti derivati triazolici ed è nostra intenzione di estendere l'azione riduttrice del pentasolfuro di fosforo sopra alcune ureidi ed imidi a catena chiusa nella speranza di ottenere le corrispondenti basi non ossigenate.

L'urazolo sia per sua costituzione sia per le sue proprietà può paragonarsi all'acido cianurico per il quale ancora si discutono due formule di costituzione

Vero è che per l' acido cianurico abbiamo due serie isomeriche di derivati corrispondenti alle due formule e da ciò l' ammissione di due acidi cianurici o meglio di due forme desmotropiche che assume nelle diverse reazioni. Forse è probabile che anche per l'urazolo si verifichi un fatto simile. Speriamo che le ricerche che abbiamo intraprese sull' urazolo ci porteranno a poterne discutere la costituzione con un maggiore corredo di fatti.

Genova. Laboratorio di chimica della R. Università.

Sulla funzione chimica dell' acido filicico;

di G. DACCOMO.

(*Giunta il 3 maggio 1894*).

In un lavoro precedente ho riferite alcune mie ricerche sull'acido filicico [1], ricerche le quali se avevano lo scopo di indagarne la costituzione, erano però ben lontane dall'aver la pretesa di essere complete. A quella pubblicazione tennero dietro alcune osserva-

(1) Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXI, 2962.—Annali Chim. Farmacol. 1888, p. 295.

zioni critiche prima di E. Luck (1), poi di E. Paternò (2) ed infine di Hugo Schiff (3).

Difficoltà di laboratorio (4) mi impedirono di continuare subito le mie esperienze e rispondere così con nuovi fatti alle obbiezioni mossemi, ma appena potei essere in grado di iniziare qualche ricerca non indugiai a riprendere l' interrotto lavoro, ed una parte dei risultati ottenuti forma appunto l'oggetto di questa nota.

Premetto intanto che la mia supposizione che Luck avesse avuto fra le mani un prodotto impuro, era basata sul fatto importantissimo che l'acido di Luck segnava un punto di fusione di 20 gradi inferiore al mio. Ora io stesso avevo già fatto notare che l'acido filicico quando non lo si faccia bollire a lungo coll'etere, contiene come impurezza una materia resinosa che ne abbassa notevolmente il punto di fusione.

A questo proposito noto ancora che ho esaminati diversi campioni d'acido filicico provenienti da diverse fabbriche come Trommsdorffe, Marquart (Benn), König (Lipsia), Schuchardt (Görlitz) e tutti, dopo ripetute cristallizzazioni dall'etere, segnavano un punto di fusione non superiore a 181^0, uguale cioè a quello dell' acido che io stesso ho preparato nuovamente nel mio laboratorio, partendo dai rizomi di felce maschio. Osservo poi che quello dell'acido filicico non è un vero punto di fusione, poichè già prima di liquefarsi tende a scomporsi sviluppando vapori acidi che arrossano visibilmente la carta di tornasole; inoltre qualche campione quando non veniva scaldato molto lentamente, fondeva talora a 183^0 e qualche volta anche a 185^0.

A complemento di quanto ho pubblicato precedentemente sulle proprietà dell'acido filicico, debbo aggiungerne alcune altre.

L'acido filicico riduce facilmente il nitrato d' argento ammoniacale con formazione di specchio metallico, riduce pure energicamente il reattivo di Fehling, dà la reazione di Schiff colla fusione, reagisce

(1) Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXI, 3465.

(2) Rendiconti Acc. Lincei 1889, pag. 144.

(3) „ „ „ seduta 17 marzo 1889.

(4) Il laboratorio al quale fui preposto, dotato del meschino assegno annuo di L. 450, mancava non solo del materiale occorrente per lavori originali, ma persino di quello indispensabile per le esercitazioni pratiche degli studenti.

colla idrossilamina formando diversi prodotti di condensazione, reagisce già a temperatura ordinaria colla fenilidrazina eliminando acqua e formando diversi prodotti di condensazione a seconda della quantità di fenilidrazina impiegata [1]. Scompone gli acetati e specialmente l'acetato neutro di rame mettendo in libertà l'acido acetico e formando il sale di rame corrispondente. Per fusione colla potassa caustica fornisce floroglucina, conformemente a quanto aveva già osservato Grabowsky [2], mescolata ad una quantità di prodotti resinosi difficilmente purificabili. In soluzione alcalina col bromo dà bromoformio, col jodo dà jodoformio oltre a prodotti acidi diversi. Quantunque l'acido filicico sia solubile negli alcali e nei carbonati alcalini, pure la sua soluzione nell'etere etilico assoluto o nel toluolo non reagisce menomamente col sodio metallico, anche se si fa bollire a lungo a ricadere.

Sali dell'acido filicico.

L'acido filicico in soluzione nell'etere etilico, nell'etere di petrolio, ligroina, benzolo, toluolo ecc. quando venga messo in contatto con una soluzione acquosa di acetato neutro di rame forma costantemente un precipitato molto voluminoso, verde-erba, costituito dal sale di rame dell'acido filicico. Il miglior modo di ottenerlo è il seguente:

La soluzione satura dell'acido filicico nell'etere etilico si dibatte fortemente per qualche tempo con un piccolo eccesso di acetato di rame in soluzione acquosa al 2 $^0/_0$, lo strato acquoso si intorbida tosto e dopo pochi istanti si trasforma in una massa gelatinosa verde-chiaro. L'etere perde poco a poco la sua tinta giallo-verdognola ed acquista reazione acida marcatissima, decantato e distillato lascia per residuo l'acido acetico libero. Raccolto il precipitato su filtro si lava successivamente con acqua, alcool ed etere.

All'analisi il prodotto essiccato a 100^0 fornì questi risultati:

I. gr. 0,2887 di sale diedero gr. 0,6052 di CO^2, gr. 0,1402 di H^2O e gr. 0,0375 di CuO.

(1) L'azione della fenilidrazina e specialmente dell'idrossilamina formerà oggetto di un'altra nota.

(2) Liebig's Annalen d. Chem. tomo 143, pag. 279.

II. gr. 0,2704 di sale fornirono gr. 0,5666 di CO^2, gr. 0,1302 di H^2O e gr. 0,0348 di CuO.

III. gr. 0,3554 di sale, calcinati lasciarono gr. 0,0455 di CuO.

Da cui calcolando per 100 parti si ha :

	I.	II.	III.
C =	57,17	57,11	—
H =	5,39	5,35	—
Cu=	10,38	10,30	10,21

Per la formola $C^{28}H^{30}O^{10}Cu$ si calcola per 100 :

C =	57,05
H =	5,09
Cu =	10,69

Ammettendo come monobasico l' acido filicico il suo sale di rame avrebbe la composizione $(C^{14}H^{15}O^5)Cu$ e sarebbe così confermata la formola già da me attribuitagli precedentemente. Secondo la formola data da Grabowsky il sale di same avrebbe la composizione $(C^{14}H^{17}O^5)^2Cu$ e conterrebbe in cento parti :

C =	56,66
H =	5,73
Cu =	10,62

Il sale di rame è una polvere cristallina verde, leggerissima; insolubile in tutti i solventi ordinari; esposto all' aria ed alla luce non subisce alterazione di sorta.

Come l'acetato di rame molti altri acetati metallici sono scomposti dall'acido filicico, ma a cagione della loro solubilità nell'acqua o nell'alcool sono difficilmente separabili.

Così mescolando una soluzione alcoolica d'acetato di piombo con una eterea d' acido filicico ed agitando fortemente dopo un certo tempo si separa in piccola quantità il sale di piombo dell' acido filicico, sotto forma di una polvere cristallina appena giallognola.

Il sale di piombo così ottenuto è però meno stabile del sale di rame corrispondente e si trasforma facilmente in composti basici.

L'ammoniaca acquosa diluita scioglie facilmente l' acido filicico

formando il sale d'ammonio. Si prepara meglio il sale d'ammonio facendo attraversare una soluzione d'acido filicico nell'etere di petrolio o nell' etere etilico assoluto da una corrente di ammoniaca gassosa perfettamente asciutta. Il liquido s'intorbida tosto formando un voluminoso precipitato che raccolto su filtro ed essiccato alla temperatura ordinaria diede una polvere bianca, amorfa, leggerissima e senza punto di fusione ben definito.

Una determinazione d'azoto nel sale recentemente preparato mi diede:

Gr. 0,2482 di sostanza fornirono cc. 10,2 di N a 22°,6 e mm. 756,6.

Da cui per 100 si ha:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{16}O^5NH^3$
N=	4,61	4,98

Il sale d'ammonio dell'acido filicico è poco stabile, già a temperatura ordinaria sviluppa lentamente dell'ammoniaca, ma anche lasciato lungamente all'aria non la perde mai totalmente. Un campione lasciato a sè un paio d' anni, in una capsulina coperta da un imbuto conteneva ancora dopo questo tempo circa l' uno per cento di azoto.

Ossidazione dell'acido filicico.

Cinque grammi di acido filicico vennero sciolti in 50 cc. d'acqua addizionata di pochissima soda caustica e la soluzione limpida giallo-verdognola così ottenuta, fu trattata in più riprese con un eccesso di acqua ossigenata (5 $^0/_0$), dibattendo fortemente la miscela scaldata a 40° circa.

Per l' aggiunta dell' acqua ossigenata si notò un forte imbrunimento del liquido e contemporaneamente la separazione di un precipitato fioccoso bruno. Lasciato a sè il miscuglio fino all'indomani, il precipitato si disciolse completamente, l'imbrunimento scomparve e la soluzione assunse di nuovo il suo primitivo colore giallo verdognolo. Trattata con acido solforico, diede un abbondante precipitato gelatinoso che raccolto sul filtro e lavato fu essiccato a bassa temperatura.

Il prodotto così ottenuto è una polvere amorfa, di un pallido

color carneo, d'odore di acido butirrico, insolubile o quasi nell'acqua, solubilissima nell'etere e nell'alcool comunicando loro reazione acida marcatissima. In soluzione alcoolica scompone energicamente già a freddo i carbonati, sviluppando anidride carbonica, e la stessa scomposizione si osserva pure sospendendola nell'acqua e scaldando moderatamente.

Dalla evaporazione della soluzione alcoolica od eterea si depone sotto forma di una lacca rossa friabile, che dà una polvere color rosa pallido. Si scompone prima di fondere; in soluzione ammoniacale neutra, precipita la maggior parte delle soluzioni metalliche; col nitrato d'argento ammoniacale non forma specchio metallico.

All'analisi diede:

I. gr. 0,2102 di sostanza fornirono gr. 0,4628 di CO^2 e gr. 0,1142 di H^2O.

II. gr. 0,1936 di sostanza diedero gr. 0,4250 di CO^2 e gr. 0,1020 di H^2O.

Calcolando per 100 parti si ha:

	I.	II.
C =	60,04	59,87
H =	6,03	5,85

Per la formola $C^{14}H^{16}O^6$ si calcolerebbe:

C per cento =	60,00
H " =	5,72

Variando le condizioni dell'operazione non cambia punto il prodotto; così anche impiegando un grande eccesso di acqua ossigenata e lasciandola reagire a lungo, ottenni sempre lo stesso acido $C^{14}H^{16}O^6$.

Le acque madri da cui fu separato il nuovo prodotto furono distillate a vapore. Passò col vapor acqueo una piccola quantità di acido butirrico, e rimase nel matraccio una sostanza resinosa bruna, la quale fatta asciugare e lavata poi con poco cloroformio, fornì una piccola quantità di una sostanza solida cristallizzata che fonde scomponendosi a 185-187°, la quale sarà descritta più oltre.

Dei sali di questo acido, l'unico che presenti una certa stabilità è quello di potassio, ottenuto facendo reagire la soluzione alcoo-

lica dell' acido con carbonato potassico anidro, fino a reazione neutra.

Una determinazione di potassio in questo sale mi diede:
Gr. 0,4856 di sale secco fornirono gr. 0,1378 di K^2SO^4.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{15}KO^6$
K=	12,72	12,27

Il sale di potassio è una polvere cristallina rosso-ranciato, solubilissima nell'acqua e facilmente solubile anche nell'alcool assoluto.

Sostituendo all' acqua ossigenata un altro ossidante, come il permanganato potassico, il bromo od il jodo in soluzione alcalina, oppure l'acido nitrico fumante in soluzione eterea, non si ottiene più l'acido $C^{14}H^{16}O^6$ ma solo acido butirrico ed un nuovo composto corrispondente alla formola $C^5H^8O^4$ fusibile a 185-187°.

Già precedentemente avevo tentato di ossidare l' acido filicico col permanganato; nelle condizioni d' allora però l'ossidazione era profonda, dando come prodotti principali, acido butirrico ed acido ossalico. Il permanganato reagisce energicamente sulle soluzioni alcaline concentrate di acido filicico, sviluppando molto calore. Ho voluto ripetere l'esperienza modificando un poco le condizioni dell'operazione.

Una soluzione all'1 % di acido filicico nell'acqua addizionata di NaOH in quantità appena sufficiente per tenerlo in soluzione, fu raffreddata con ghiaccio e trattata goccia a goccia, sempre agitando con una soluzione acquosa fredda di permanganato pure all' 1 %.

Terminata la reazione filtrai per separare l'ossido di manganese, trattai con poco SO^2 per eliminare l'eccesso di $KMnO^4$ ed estrassi con etere il liquido limpido, incoloro previamente acidificato con acido solforico. Dopo nove o dieci trattamenti eterei il liquido era completamente esaurito e dalla distillazione dell' etere ottenni un residuo oleoso giallognolo il quale lasciato anche lungamente sull'acido solforico, non accennò a solidificare.

Distillato a vapore passò un liquido acido, dotato d' odore di burro rancido, la cui soluzione acquosa neutralizzata come ammoniaca precipitava col nitrato d'argento.

L'analisi del sale d'argento mi dimostrò trattarsi d'acido butirrico. Infatti:

Gr. 0,2802 di sale secco lasciarono dopo calcinazione gr. 0,1552 di argento metallico.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^4H^7AgO^2$
Ag=	55,31	55,39

La porzione del prodotto che non distillò col vapor d'acqua era costituita da una sostanza resinosa nera, la quale lavata con poco cloroformio freddo, lasciò un residuo cristallino bianco, solubile con grande facilità nell'etere, e nell'alcool assoluto comunicandogli reazione acida marcatissima. Dall'etere cristallizza in prismi ed anche in bellissimi ottaedri schiacciati, perfettamente incolori. e scaldato lungamente verso 120°, sublima, a 187° si scompone sviluppando molte bollicine gassose e convertendosi in un liquido incoloro dal noto odore d'acido butirrico.

Il Prof. Pantanelli Direttore di questo Museo di Mineralogia ebbe la cortesia di esaminare alcuni cristallini ottenuti per sublimazione e mi comunica quanto segue:

„ Al microscopio i piccoli cristalli sono ettaedri; alcuni di questi imperfetti, ma appoggiati parallelamente alla sezione quadrata, si estinguono fra i Nichol incrociati quando i piani principali sono paralleli ai lati della sezione quadrata; sono quindi ottaedri dimetrici. Cristallizzati rapidamente da una goccia della soluzione nell'etere, si dispongono in figura felciforme, con le diramazioni minori normali al fascio bacillare centrale, e si estinguono quando queste direzioni coincidono con uno dei piani principali del prisma „.

All'analisi il nuovo acido diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,1364 di sostanza fornirono gr. 0,2250 di CO^2 e gr. 0,0750 di H^2O.

II. gr. 0,1985 di sostanza fornirono gr. 0,3302 di CO^2 e gr. 0,1090 di H^2O.

Per cento parti si ha dunque:

	I.	II.
C =	44,98	45,36
H =	6,10	6,10

La formola più semplice che corrisponde a questi valori sarebbe $C^5H^8O^4$ per la quale si calcola per $^0/_0$:

C = 45,45
H = 6,06

Di questo acido preparai i sali di argento e di bario. Il primo fu ottenuto trattando con $AgNO^3$ la soluzione acquosa calda dell' acido previamente neutralizzata con ammoniaca ; per raffreddamento si depongono dei bellissimi aghi perfettamente incolori i quali alla luce imbruniscono lievemente.

Una determinazione d'argento mi diede :

Gr. 0,1788 di sale secco lasciarono dopo calcinazione gr. 0,1114 di argento metallico.

Da cui per 100 si ha :

	trovato	calcolato per $C^5H^6Ag^2O^4$
Ag=	62,30	62,42

Il sale di bario fu preparato facendo reagire l' acido libero in soluzione acquosa sopra il carbonato di bario fino a reazione neutra. Il liquido filtrato, evaporato a bagno maria lasciò per residuo una polvere cristallina perfettamente bianca, la quale fu purificata con una nuova cristallizzazione dall'acqua.

Scaldato a 100° fino a peso costante e sottoposto all' analisi, diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,2076 di sale fornirono gr. 0,1692 di $BaSO^4$.

II. gr. 0,4012 di sale fornirono gr. 0,3054 di CO^2 e gr. 0,0924 di H^2O.

Da cui calcolando per cento si ha :

	I.	II.
C =	—	20,73
H =	—	2,56
Ba=	47,91	—

Questi valori conducono alla formula $C^5H^6BaO^4 + H^2O$ per la quale si calcola per 100 parti :

C = 21,05
H = 2,80
Ba= 48,07

mentre pel sale anidro $C^5H^6BaO^4$ si calcolerebbe per 100 :

$$\begin{aligned} C &= 22,47 \\ H &= 2,25 \\ Ba &= 51,31 \end{aligned}$$

Il nuovo acido è dunque bibasico e la sua formola può scriversi così :

$$C^3H^6 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

Degli acidi bibasici aventi la composizione $C^5H^8O^4$ sono noti : l'acido pirotartrico, l'acido pirotartrico normale o giutarico, l'acido β-isopirotartrico o dimetilmalonico e finalmente l' acido etilmalonico. Il mio presenta grande analogia col terzo di questi, cioè coll'acido dimetilmalonico

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix},$$

ottenuto sinteticamente dapprima da Markownikow ([1]) e successivamente da Thorne ([2]) e Conrad e Guthzeit ([3]). Oltre alla composizione centesimale sia dell'acido che dei suoi sali, coincide anche il punto di fusione e sublimazione.

Se poi si considera che il sale di zinco dell'acido dimetilmalonico non perde la sua acqua di cristallizzazione che a 150°, cioè quando comincia a decomporsi non credo irragionevole l' ammettere come ho fatto io, in seguito all'analisi, che anche il sale di bario possa trattenere dell'acqua di cristallizzazione sebbene scaldato a lungo a 100°.

Se invece del permanganato potassico s'impiega come ossidante il bromo in soluzione alcalina si ottengono gli stessi prodotti di scomposizione ma in questo caso si forma anche del bromoformio.

([1]) Liebig's Annalen tomo **182**, pag. 336.
([2]) Journal of the Chemical Society tomo **39**, pag. 543.
([3]) Berichte, ecc. tomo **14**, pag. 1644.

Le condizioni in cui ho operato sono le seguenti:

Una parte di acido filicico venne sciolta in 100 parti di soluzione acquosa di soda caustica al 4 % ed al liquido tenuto freddo con ghiaccio aggiunsi goccia a goccia e sempre agitando del bromo fino a formazione di ipobromito stabile. La soluzione giallo-verdognola fu trattata con gas solforoso, quindi acidificata con acido solforico diluito ed esaurita con etere. Il residuo lasciato dall'etere sottoposto a distillazione a vapore diede un liquido torbido che lasciato a sè un certo tempo si separò nettamente in due strati, uno superiore acquoso acido, molto più abbondante e col noto odore di acido butirrico, l'altro inferiore formato da poco liquido pesante, molto rifrangente, dotato di odore aromatico, etereo. Separato quest'ultimo, lavato fino a reazione neutra ed essiccato sul $CaCl^2$ fuso, presentava tutti i caratteri del bromoformio (odore, punto di ebullizione e di congelamento). La porzione che non distillò con vapor d'acqua, fornì una piccola quantità del solito acido $C^5H^8O^4$.

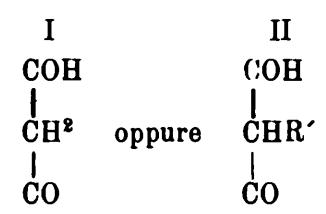
Anche ossidando l'acido filicico in soluzione eterea con acido nitrico fumante ottenni come prodotti principali, acido butirrico e dimetilmalonico.

Conclusioni.

Dai fatti esposti nella presente nota sarebbe certo prematuro trarre delle conseguenze decisive sulla costituzione dell'acido filicico, tanto più che tali fatti rappresentano solo una parte delle mie ricerche; essi però mi sembrano sufficienti per chiarire la sua funzione chimica.

Che l'acido filicico possieda proprietà acide, è fuori dubbio, lo dimostrano chiaramente la sua solubilità negli alcali e nei carbonati alcalini e la facilità con cui sposta l'acido acetico dalle sue combinazioni; ma è pure fuori dubbio che l'acido filicico non contiene carbossili e non è quindi un acido nel vero senso della parola.

Dalla facilità con cui fornisce le reazioni delle aldeidi e dei chetoni, dai diversi prodotti di condensazione che forma coll'idrossilamina e la fenilidrazina, dal fatto che l'acqua ossigenata gli cede facilmente un atomo di ossigeno per trasformarlo in un vero acido e finalmente dalla scomposizione caratteristica dell'acetato

neutro di ramo [1], sono indotto ad ammettere che le proprietà acide dell'acido filicico siano dovute alla sua funzione di *β-cheto-aldeide* e che quindi nella sua molecola si trovi uno di questi due aggruppamenti atomici:

Considerando poi la stabilità dell'acido filicico libero, la difficoltà con cui si scioglie nei carbonati alcalini, la sua resistenza all'azione del sodio metallico e d'altra parte il suo potere acido abbastanza energico da scomporre l'acetato di rame, credo più probabile l'esistenza del gruppo II.

Questa funzione di cheto-aldeide, unitamente ai prodotti di scomposizione ottenuti coi diversi agenti ossidanti, mi permette poi di sollevare il dubbio se l' acido filicico appartenga realmente alla serie aromatica come finora è stato universalmente ammesso.

Grabowsky per fusione colla potassa ottenne della floroglucina, fatto che io stesso ho potuto confermare; inoltre io ho pure ottenuto dell' acido ftalico facendo agire l' acido nitrico sopra alcuni prodotti di scomposizione dell'acido filicico, avuti per l'azione dell'acido cloridrico in tubo chiuso ad alta temperatura; ma quando si pensa che nè la floroglucina, nè l' acido ftalico, nè alcun altro derivato della serie aromatica si può ottenere direttamente dall'acido filicico per una reazione molto semplice; quando si considera che per l'azione degli ossidanti meno energici, come l'acqua ossigenata, l'acido filicico fissa dapprima un atomo di ossigeno alla sua molecola e successivamente si scinde subito in acido dimetilmalonico e butirrico, si è indotti ad ammettere che nessun nucleo aromatico preesista nella sua molecola.

La funzione di cheto-aldeide dell' acido filicico è più che sufficiente per spiegare la formazione di una catena chiusa, sia per l'effetto della fusione colla potassa caustica sia pel riscaldamento

(1) Claisen, Berichte tomo XXII, pag. 1018.

con acido cloridrico in tubo chiuso e la *formazione* della floroglucina dall'acido filicico per la sua fusione colla potassa è resa anche più probabile dalla sintesi della floroglucina ottenuta da Baeyer (1) partendo dal derivato sodico dell'etere malonico.

Naturalmente mi riservo di dilucidare meglio questo punto, ed ho fiducia che le mie ulteriori ricerche varranno a chiarire almeno in parte la costituzione di questa interessante sostanza.

Modena. Laboratorio di Chimica farmaceutica dell'Università.

Ricerche sugli acidi inorganici complessi; nota preliminare di UGO ALVISI.

(*Giunta il 5 maggio 1894*).

Ho stabilito di studiare l'azione dell'acido fluoridrico, de' fluoridrati e de' fluoruri alcalini sulle combinazioni complesse che l'acido molibdico forma con l'acido fosforico ed il wolframico con il borico. In queste prime ricerche ho avuto uno scopo puramente analitico; esaminare cioè se, e nel caso affermativo, come i su accennati composti del fluoro impedissero la formazione di questi acidi complessi. Con tale indagine avrei potuto anche portare qualche contributo allo studio della costituzione molecolare di queste combinazioni, se nel loro scindersi avessi potuto ottenere de' composti speciali, contenenti determinati aggruppamenti di atomi, quali oggi da alcuni chimici si ammettono negli acidi complessi medesimi.

Dalle esperienze che verrò riferendo si rileverà come l'acido fluoridrico e i fluoruri alcalini possono impedire la formazione dei fosfomolibdati. Tra le sostanze quindi che vengono spesso annoverate ne' trattati di chimica analitica come capaci d'impedire o parzialmente o totalmente la formazione de' fosfomolibdati, si devono collocare anche l'acido fluoridrico, i fluoridrati e i fluoruri alcalini medesimi.

(1) Berichte tomo XVIII, pag. 3454.

1° *Azione dell'acido fluoridrico sul fosfomolibdato ammonico ordinario.*

Quando a gr. 5 di acido fosfomolibdato ottaedrico ($P^2O^5.24MoO^3.61H^2O$), finamente polverizzato, si aggiungono gr. 7,4 di una soluzione di acido fluoridrico al 20 % (cioè circa gr. 1,2 di HFl), quanto quindi è necessario a trasformare tutto l'MnO^3 in MnO^2Fl^2, e si riscaldi, il color giallo scompare; addizionando allora la soluzione di qualche goccia di soluzione di nitrato ammonico, non si ottiene nessun precipitato. Però se una soluzione come sopra venga diluita con acqua e successivamente si concentri e si evapori a bagno maria, viene un momento, benchè ci sia ancora acido fluoridrico, che il color giallo ricompare; allora il nitrato ammonico vi determina un precipitato pure giallo, sullo studio del quale tornerò poi.

Per esaminare le trasformazioni, cui avesse dato luogo, ho voluto in questa prima ricerca studiare l'azione dell'acido fluoridrico *concentrato* ed *in eccesso* sul fosfomolibdato ammonico ordinario.

In 150 cc. di una soluzione di acido fluoridrico al 30 % si sospesero gr. 50 di fosfomolibdato ammonico e si riscaldò a b. m. La sostanza diventò in parte di un colore bleu-verdastro, poi si disciolse completamente per l'agitazione, dando una soluzione incolora, donde, dopo concentrazione a piccolo volume, si deposero de' cristallini bianchi a sezione quadrata, talora isolati, talora formanti delle croste. Asciugati tra carta, rapidamente per impedirne la riduzione, vennero analizzati.

Il fluoro fu dosato col metodo di Penfield ([1]) adoperando come liquido alcalino l'ammoniaca N/20 ecome indicatore l'alizarina.

Il molibdeno si determinò come MoO^3, calcinando cautamente il sale con carbonato ammonico puro, prima a bagno d'aria ed in ultimo al rosso scuro.

L'ammoniaca fu dosata distillando cautamente la soluzione del sale con idrato sodico, raccogliendo il distillato sull'acido cloridrico N e rititolando questo con alcali.

Gr. 0,4289 di sostanza impiegarono cc. 42,5 di NH^3 N/20.

Gr. 0,7046 di sostanza consumarono cc. 3,50 di HCl N.

Gr. 0,52 di sostanza diedero gr. 0,3696 di MoO^3 corrispondenti a gr. 0,2464 di Mo.

([1]) Chem. News XXXIX, pag. 197.

Quindi in 100 parti:

	trovato
Fl	28,23
NH^4	8,94
Mo	47,38

Dalle acque madri di color bleu si depose altro sale identico al primo. Infatti per un'analisi di ammoniaca:
Gr. 0,5211 di sostanza consumarono cc. 2,60 di HCl N.

Quindi in 100 parti:

	trovato
NH^4	8,98

I risultati dell'analisi conducono alla formola del fluossimolibdato ammonico.

Infatti in 100 parti:

	calcolato per MoO^2Fl^2AmFl
Fl	28,08
NH^4	8,87
Mo	47,29

Questo sale, cui il Delafontaine attribuiva la formola $MoO^2Fl^2 . AmFl . H^2O$ (¹) fu meglio ristudiato dal Mauro (²) e si ottiene sciogliendo nell' acido fluoridrico concentrato ed in eccesso o il fluossimolibdato ammonico esagonale $3MoO^2Fl^2 . 5AmFl . H^2O$ o il molibdato ammonico ordinario $3Am^2O . 7MoO^3 . 4Ag$.

Così ottenuto dal fosfomolibdato ammonico, asciugandolo tra carta diventa giallo per traccio di acido fosforico, dalle quali è difficile liberarlo; si ottiene sempre più puro cristallizzandolo ripetutamente dall'acido fluoridrico di diluizione uguale a quella donde fu prima separato.

2° *Azione del fluoridrato potassico sull'acido fosfomolibdico.*

Ottenni l'acido fosfomolibdico puro in grandi ottaedri gialli trattando il fosfomolibdato ammonico giallo con acqua regia e cristallizzando ripetutamente il prodotto dall'acqua.

(¹) Arch. des Se. phys. et natur. de Génève, t. XXX, pag. 250.
(²) Gazz. chim. ital. vol. XX, pag. 112.

Gr. 0,4500 del medesimo perdettero riscaldati da 130-140^0 gr. 0,1003 di acqua.

Quindi in 100 parti :

	trovato	calcolato per $58H^2O$ da $P^2O^5 . 24MoO^3 . 61H^2O$
Acqua	22,30	22,26

A gr. 10 di fluoridrato potassico, disciolti in 50 cc. di acqua si aggiunsero cc. 32 di una soluzione di acido fosfomolibdico al 15,34 per $^0/_0$ cioè gr. 5 dell' acido medesimo. Si formò prima un precipitato giallo, che per l' agitazione a freddo immediatamente si trasformò in bianco polveroso, quindi in scaglie cristalline che si raccolsero al fondo del vaso di platino. I cristalli somigliavano a quelli dell' acido borico; quelli che si deposero nella seconda cristallizzazione erano identici a' primi. Se ne ottennero complessivamente circa gr. 8. Questo sale non è altro che il fluossimolibdato potassico neutro di Delafontaine $= MoO^2Fl^2 . 2KFl . H^2O$.

Infatti :

Gr. 0,9943 di sostanza dopo calcinazione diedero gr. 0,7915 di K^2MoO^4.

Quindi per 100 parti :

	trovato	calcolato da $MoO^2Fl^2 . 2KFl . H^2O$
K^2MoO^2	79,60	79,33

Per assicurarsi della purezza del residuo K^2MoO^4 della calcinazione, vi si dosò il molibdeno col metodo del Mauro (¹).

Gr. 0,4250 del sale liberarono tanto jodio da richiedere cc. 35,85 di una soluzione N/20 d'iposolfito sodico.

Quindi in 100 parti :

	trovato	calcolato per K^2MoO^4
Mo	40,49	40,33

Dalla quantità di $MoO^2Fl^2 . 2KFl . H^2O$ ottenuto (circa gr. 8, calc. 7,6) rilevasi la reazione essere proceduta totalmente secondo l'equazione seguente :

$$P^2O^5 . 24MoO^3 . 61Aq. + 48KHFl^2 = 24MoO^2Fl^2 . 2KFl . H^2O + + 2H^3PO^4 + 58Aq$$

(¹) Gazz. chim. ital. vol. XI, pag. 286.

Nell' esperienza su accennata operai con eccesso di fluoridrato potassico, bastando in realtà per 5 gr. di acido fosfomolibdico gr. 3,90 di fluoridrato potassico per determinare tale reazione. In una seconda esperienza in fatti adoperai queste quantità ed ottenni identici risultati.

Così bastano gr. 4,95 di fluoridrato potassico per trasformare anche a freddo gr. 5 di fosfomolibdato ammonico giallo nel fluossimolibdato potassico neutro.

3° *Azione del fluoruro ammonico sull'acido fosfomolibdico.*

Sospendendo gr. 5 di fosfomolibdato ammonico ordinario in 50 cc. di acqua, ove sieno disciolti gr. 2,35 di fluoruro ammonico, agitando, anche a freddo e tanto più presto quanto più il fosfomolibdato è di recente preparazione, quest'ultimo trasformasi in una sostanza bianca polverosa insolubile nell'acqua.

Che quest'ultima sia il composto $MoO^3 . 2AmFl$ lo si rileva dalla seguente analisi:

Gr. 0,63 di sostanza diedero dopo calcinazione gr. 0,4145 di MoO^3.

Quindi per 100 parti:

	trovato	calcolato da MoO^3AmFl
MoO^3	65,79	66,05

Feci allora agire il fluoruro ammonico sull'acido fosfomolibdico, adoperando del primo un lieve eccesso sulla quantità necessaria a portare tutto l'MoO^3 ad $MoO^3 . 2AmFl$.

A gr. 6 di fluoruro ammonico, disciolti in 30 cc. di acqua, si aggiunsero a freddo ed agitando continuamente gr. 10 di acido fosfomolibdico, disciolti in 25 cc. di acqua. Si formò subito un precipitato giallo, che ben presto divenne bianco polveroso. Raccolto ed asciugato tra carta, venne analizzato:

Gr. 0,6891 di sostanza diedero dopo calcinazione gr. 0,4527 di MoO^3.

Quindi per 100 parti:

	trovato	calcolato da $MoO^3 . 2AmFl$
MoO^3	65,7	66,05

Il Mauro per il primo ottenne questo sale [1] facendo agire l'ammoniaca sul sale $MoO^2Fl^2 . 3AmFl$.

[1] Gazz. chim. ital. vol. XVIII, pag. 120.

Dalle acque madri dopo concentrazione, si depose un altro sale bianco in croste cristalline.

Dall'analisi si rilevò essere il fluossimolibdato ammonico normale, cui il Delafontaine ([1]) attribuiva la formola $MoO^2Fl^2 . 2AmFl . H^2O$, che fu corretta dal Mauro ([2]) in $MoO^2Fl^2 . 2AmFl$, isomorfo con $N6OFl^3 . 2AmFl$ e con $WO^2Fl^2 . 2AmFl$.

Gr. 0,6975 di questo sale diedero dopo calcinazione gr. 0,42 di MoO^3.

Quindi per 100 parti:

	trovato	calcolato da $MoO^2Fl^2 . 2AmFl$
MoO^3	60,21	60

Da queste esperienze risulta come tutte volte che in una soluzione ci sia tanto fluoruro d'ammonio, quanto sia necessario a portare tutto l' MoO^3 dell' acido fosfomolibdico o de' fosfomolibdati ordinarii ad $MoO^3 . 2AmFl$, essi vengono *completamente* scomposti o la loro formazione è *completamente* impedita.

Risulta eziandio da tutto quanto ho riferito che la decomposizione dell'acido fosfomolibdico o de' fosfomolibdati gialli in presenza de' fluoruri alcalini o dell'acido fluoridrico accade in una maniera molto semplice, come reagirebbe con essi l'acido molibdico istesso.

Seguito tuttora ad occuparmi di queste ricerche, che mi riserbo, estendendole anche alle combinazioni complesse dell' acido borico con il wolframico.

Roma. Laboratorio Chimico della R. Università.

Sulle nitrocamfore;

nota di N. TARUGI.

(*Giunta il 5 maggio 1894*).

Anni addietro R. Schiff ([3]) mescolando la bromonitrocanfora con

([1]) Arch. des scien. phys. et natur. de Génève, t. XXX, 1867.

([2]) Gazz. chim. ital. vol. XVIII, pag. 120.

([3]) Berichte J. XIII, H. 13, 1880.

soluzione alcoolica di potassa ottenne la nitrocanfora, sostanza debolmente gialla, friabile e fondente a 83° C.

Questa nitrocanfora fu considerata da M. Cazeneuve [1] identica alla nitrocanfora da esso preparata partendo dalla cloronitrocanfora fatta bollire con zinco ramato e ricavata dalle prime alcool madri e che designò col nome di β per distinguerla dalla α-nitrocanfora meno solubile e fondente a 100-101° C.

Riferisco qui un'osservazione da me fatta studiando alcune reazioni della nitrocanfora fondente a 83° C. e preparata, secondo il metodo di R. Schiff e alla quale l'analisi assegna la formola $C_{10}H_{15}NO_3$.

Tentai l'idrogenazione diretta della sostanza nella speranza di arrivare ad un'amidocanfora idrogenata e così per via sintetica ottenere un corpo simile a qualche alcaloide naturale.

Sciolsi la nitrocanfora nell'alcool a 96° e in apparecchio a riflusso la posi entro un bagno maria caldo. Vi introdussi a pezzetti tanto sodio metallico che per una molecola di nitrocanfora si sviluppassero 10 atomi d'idrogeno circa, poi versai in una cassula (dopo aver prima distillato via circa $^2/_3$ dell'alcool impiegato) vi aggiunsi acqua e scaldai a bagno maria per eliminare tutto l'alcool e sostituirlo con acqua. La soluzione acquosa alcalina finchè è diluita non deposita niente, ma dalla concentrata si separa una sostanza gialla cristallina solubile nell'acqua e quasi insolubile nella soluzione concentrata di idrato sodico. È evidentemente un sale sodico che si lascia separare per filtrazione dalle acque madri, che, se abbastanza concentrate e alcaline, non ne ritengono quasi niente.

Bisogna notare che durante la reazione del sodio si sviluppano continuamente quantità apprezzabili di ammoniaca.

Il sale sodico solubilissimo nell'acqua si getta nell'acido cloridrico commerciale diluito di due volumi d'acqua; si separa così una sostanza giallastra fioccosa che si raccoglie sopra un filtro e si lava con acqua.

Per purificarla si riscioglie nell'ammoniaca diluitissima, si filtra, si precipita con acido solforico diluito, si filtra di nuovo e si lava bene.

(1) Bull. Soc. Chim. [2] 47, 920.

La sostanza è insolubile nell' acqua, solubilissima nell' alcool, etere, benzina e acido acetico; ma i primi tre solventi non sono adattati alla purificazione mentre è favorevolissimo quest' ultimo.

Si scioglie la sostanza a freddo nell' acido acetico glaciale, si riscalda all' ebollizione e sempre facendo bollire si aggiunge lentamente un volume d'acqua quasi uguale a quello dell' acido e la soluzione, che a caldo rimane limpida, si tratta con poco carbone animale e si filtra.

Col raffreddamento la soluzione s' intorbida e depone un olio chiaro appena giallognolo che dopo poco si rapprende in una magma di cristalli, mentre altri cristalli in forme dentritiche si depositano dal liquido. Quello che rimane sciolto nelle acque madri si ricupera facilmente per aggiunta d'acqua. Dopo alcune di queste cristallizzazioni, i cristalli splendenti e bianchissimi diventano trasparenti a 99° C. e fondono completamente tra 102-103° C.

È nitrocanfora purissima.

		trovato	calcolato
Sost. gr. 0,3172			
CO^2	„ 0,7073 = C %	60,31	60,91
H^2O	„ 0,2302 = H %	8,05	7,61

Questa forte differenza del punto di fusione cioè da 83 a 102° non può dipendere da impurità tolte alla sostanza primitiva, perchè ripetute analisi di questa avevano dato resultati esattissimi.

Sarebbe immaginabile che la nitrocanfora preparata da R. Schiff identica, a quanto pare, a quella β ottenuta da M. Cazeneuve e fondente a 83° per il trattamento con sodio metallico, si sia convertita nella sua isomera α-nitrocamfora fondente come ha trovato Cazeneuve a 102-103°, oppure che la nitrocamfora di R. Schiff sia costituita delle due isomere α e β fondenti insieme al punto di fusione dell'isomero fondente a più bassa temperatura e che nella reazione questo si sia di preferenza distrutta lasciando intatto l'altra.

Mentre che il sodio fatto agire sopra soluzioni aldeidiche bollenti agisce come fortissimo riduttore, secondo quello che s'è esposto, esso non ha alcuna azione sul NO^2 della nitrocanfora e come mi sono accertato, mediante esperienze, neppure in quello di altre simili e specialmente sul NO^2 dei nitrofenoli non trasformandoli,

come si potrebbe supporre, nelle amine corrispondenti. S' ottiene sempre inalterato il corpo primitivo.

Pisa, Laboratorio del Prof. R. Schiff, maggio 1894.

Sopra un nuovo principio della vera corteccia di « Coto »;

memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta l'8 maggio 1894*).

La casa E. Merck di Darmstadt ci inviò qualche tempo fa un nuovo composto, che era stato rinvenuto nella vera corteccia di " Coto ", durante il processo di estrazione e di purificazione della *Cotoina*.

Il prodotto da noi preso in esame aveva l' aspetto di una materia microcristallina debolmente colorata in giallo, che fondeva a 66-68. Si appalesò subito come un nuovo individuo chimico in istato di sufficiente purezza. Tuttavia non lo analizzammo direttamente e trovammo che esso poteva venire facilmente purificato mediante alcune cristallizzazioni dall' etere petrolico bollente. Da questo solvente si separa per raffreddamento in aghi lunghi e splendenti privi di colore o leggermente colorati in giallo, che fondono a 68°.

L'analisi condusse alla formola :

$$C_{11}H_8O_2 \ ,$$

che, come si vedrà, venne ulteriormente confermata dallo studio di tutti i suoi derivati.

0,1156 gr. di sostanza dettero 0,3262 gr. di CO_2 e 0,0500 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{11}H_8O_2$
C	76,96	76,74
H	4,80	4,65

Da un esame superficiale della nuova sostanza potemmo subito avvederci che essa presentava molte analogie di comportamento con la *paracotoina* da noi studiata lo scorso anno, per la quale avevamo proposto con riserva la formola:

$$(CH_2O)_2 \,.\, C_6H_3 \,.\, C_5H_2O_2 \,,$$

che si riassume nella espressione empirica:

$$C_{12}H_8O_4 \,.$$

Supponemmo quindi che il prodotto inviatoci dalla casa Merck fosse una paracotoina senza il biossimetilene, CH_2O_2, e tutte le esperienze vennero a confermare questa supposizione, la formola:

$$C_6H_5 \,.\, C_5H_3O_2 \,,$$

deve essere considerata perciò come la vera espressione della nuova cotoina.

Il lavoro veniva ad essere in questo modo già tracciato perchè erano da applicarsi alla nuova sostanza tutte le reazioni da noi eseguite l'anno scorso colla *paracotoina* (1).

Prima però di procedere oltre abbiamo voluto assicurarci che la formola da noi trovata corrispondesse realmente alla nuova sostanza. Questa dà, come la paracotoina, un prodotto di addizione poco stabile coll'acido bromidrico, che non si può analizzare, ma da cui si riottiene facilmente la materia primitiva. Agitando 1 gr. di sostanza, finamente polverizzata, con 10 cc. di acido bromidrico, fumante saturato a 0^0, avviene prima soluzione, ma dopo qualche istante si separa un composto cristallino, debolmente colorato in giallo, che si filtra e si pone a seccare nel vuoto sulla soda caustica. Esso perde spontaneamente acido bromidrico e si trasforma a poco a poco in una polvere bianca; per eliminare completamente il primo venne sciolta quest'ultima in alcool e precipitata con acqua. La materia così ottenuta cristallizza, dopo essere stata seccata, dall'etere petrolico in aghi lunghi, appena colorati debolmente in giallo, che fondono nuovamente a 68^0.

(1) Gazz. chim., XXIII, II, pag. 194.

L'analisi dette numeri, che confermano la formola già indicata: 0,1618 gr. di materia dettero 0,4542 gr. di CO_2 e 0,0678 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{11}H_8O_2$
C	76,56	76,74
H	4,66	4,65

Lo stesso comportamento si osserva anche coll'acido cloridrico fumante; anche in questo acido la nuova sostanza si scioglie, come farebbe una base, dando evidentemente un cloridrato, che però non si separa dal liquido; per aggiunta di acqua si riottiene il prodotto primitivo. Questa proprietà potrebbe servire benissimo per separarla da altre sostanze per esempio dalla cotoina, che è insolubile nell'acido cloridrico.

Infine anche il peso molecolare, determinato in soluzione acetica coll'apparecchio di Beckmann, viene a confermare la nostra formola:

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
0,5855	$0^0,135$	169	172
1,4956	$0^0,325$	179	

Le proprietà del nuovo composto sono le seguenti: nell'etere, nell'alcool, nell'acido acetico glaciale e nel cloroformio si scioglie facilmente, anche l'alcool metilico lo scioglie a temperatura ordinaria, a 0^0 però cristallizza quasi tutta la sostanza disciolta; l'etere petrolico ne scioglie poco a freddo e non molto a caldo, neil'acqua bollente fonde e si scioglie difficilmente, per raffreddamento si separa in squamette.

Gli alcali caustici sciolgono il composto anche a freddo dando una soluzione colorata in giallo, lo stesso fanno poi lentamente le soluzioni dei carbonati alcalini; i liquidi così ottenuti hanno odore di acetofenone. A caldo la soluzione avviene più pronta in entrambi i casi e lo svolgimento di vapori di acetofenone è più abbondante. Acidificando le soluzioni si ottiene un precipitato giallo amorfo del tutto simile all'acido paracotoinico.

L'acido solforico non scinde nè altera il nuovo composto; esso

si scioglie nell' acido concentrato a freddo dando una soluzione giallo chiara, riscaldando il liquido si colora maggiormente ma per aggiunta d'acqua il composto si separa nuovamente, mantenendo inalterato il suo punto di fusione.

L'anidride acetica è senza azione sul nuovo composto, lo si riottiene inalterato col punto di fusione a 68°. Ugualmente risultato negativo ottiensi riscaldando la sostanza con acido jodidrico nell' apparecchio di Zeisel. Essa non contiene, come la paracotoina, nè ossidrili, nè gruppi ossimetilici,

Derivato bromurato.

Questo ed il seguente derivato nitrico furono preparati per confermare viemaggiormente la formola della nuova sostanza che accompagna la *cotoina.*

Sciogliendo la sostanza (1 gr.) in cloroformio (6 cc.) ed aggiungendo al liquido raffreddato lentamente bromo fino che questo non viene più assorbito non si separa nulla, ma lasciando svaporare spontaneamente il cloroformio resta indietro un residuo cristallino rossastro. Questo trattato con anidride solforosa ed indi cristallizzato dall' alcool si presenta in aghi lievemente colorati in giallo, che fondono a 138-139.

La loro composizione corrisponde alla formola:

$$C_{11}H_7BrO_2 .$$

0,3046 gr. di sostanza dettero 0,2273 gr. di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_7BrO_2$
Br	31,75	31,87

Derivato nitrico.

La paracotoina dà facilmente una binitroparacotoina per trattamento coll' acido nitrico ed uno dei residui nitrici entra senza dubbio nel nucleo aromatico che essa contiene,

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_5H_3O_2 ,$$

perchè è noto che nel radicale piperonilico il residuo nitrico si sostituisce facilmente ad un atomo d'idrogeno. Il secondo gruppo NO_2 sarà invece con ogni probabilità contenuto nell'altro complesso $C_5H_3O_2$.

Così stando le cose era da aspettarsi che nella nuova sostanza da noi esaminata non entrasse che un solo radicale nitrico per dare il derivato :

$$C_6H_5 \, . \, C_5H_2(NO_2)O_2 \, ,$$

perchè il radicale benzoico dà meno facilmente composti nitrici.

L'esperienza confermò la previsione; si ottiene realmente un mononitrocomposto.

Trattando 2 gr. di sostanza con 20 cc. di acido nitrico della densità 1,4 si forma un olio giallastro che a freddo surnuota sull'acido. Scaldando avviene prima soluzione completa e poi una reazione vivissima accompagnata da abbondante svolgimento di vapori nitrosi. Per prolungato riscaldamento si forma molto acido benzoico, ciò che prova che nella reazione il radicale aromatico viene risparmiato. Si interrompe perciò lo scaldamento appena terminato lo sviluppo di vapori rossi e si versa il prodotto nell'acqua. Anche in questo modo però non si impedisce del tutto la formazione di acido benzoico, che rimane sciolto nell'acqua. Agitando la soluzione acquosa si separa tosto un precipitato fioccoso, giallo, che si fa cristallizzare ripetute volte dall'acido acetico glaciale. Da questo solvente il composto mononitrico si separa in tavolette a sezione rombica, che fondono a 161°.

L'analisi confermò la formola preveduta :

$$C_{11}H_7(NO_2)O_2 \, .$$

0,1768 gr. di sostanza dettero 9,6 cc. d'azoto, misurati a 12°,5 ed a 764,8 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	6,48	6,45

Azione della fenilidrazina.

La fenilidrazina agisce sulla nuova sostanza in modo perfetta-

mente corrispondente al suo comportamento colla paracotoina. Se si riscalda con un eccesso del reattivo in un tubo d'assaggio per circa due minuti in un bagno metallico, si elimina acqua ed il colore della soluzione si fa sempre più chiaro. Il prodotto sciolto nell'acido acetico glaciale dà coll'acqua un precipitato fioccoso, che dall'alcool cristallizza lentamente in aghetti finissimi bianchi, che fondono a 198°.

La formola del composto è :

$$C_{23}H_{22}N_4O \, .$$

I. 0,1258 gr. di sostanza dettero 0,3426 gr. di CO_2 e 0,0728 gr. di H_2O.

II. 0,1078 gr. di sostanza svolsero 13,8 cc. d'azoto misurati a 12°,3 ed a 756,6 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	74,26	—	74,06
H	6,43	—	5,95
N	—	15,17	15,13

La sua formazione può essere interpretata nel seguente modo :

$$C_{11}H_8O_2 + 2C_6H_5N_2H_3 = H_2O + C_{23}H_{22}N_4O \, ,$$

la sua composizione corrisponde a quella del derivato della paracotoina, che ha la formola :

$$C_{24}H_{22}N_4O_3 \, .$$

Aanche l'anilina reagisce a caldo sulla nuova sostanza formando un composto, che cristallizza nell' alcool in aghetti fusibili verso i 143°.

Azione della potassa.

Bollendo la paracotoina con gli alcali caustici si forma il sale d'un acido amorfo e nello stesso tempo per parziale decomposi-

zione si svolgono dei vapori d'un chetone volatile, che noi abbiamo riconosciuto essere l'*acetopiperone*,

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CO . CH_3 .$$

Per fusione con potassa si ottiene invece l'*acido piperonilico*,

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . COOH .$$

Dalla nuova sostanza erano, secondo la nostra interpretazione della sua formola, da aspettarsi prodotti di decomposizione analoghi, cioè: *acetonfenone* ed *acido benzoico*.

Così avviene difatti. Distillando in corrente di vapore acqueo una soluzione di 2 gr. di sostanza in 20 cc. di potassa al 20 per cento, passa, assieme all'acqua, in piccola quantità, un olio, che ha distintamente l'odore dell'acetofenone; estraendo il distillato con etere si ottiene un residuo oleoso, che dà coll'acetato di fenilidrazina un composto cristallino, il quale purificato dall' alcool fonde a 105°. Tale è appunto la temperatura di fusione dell' idrazone dell'acetofenone indicata nel trattato del Beilstein.

La soluzione alcalina, che resta indietro, contiene, come già dicemmo, il sale d'un acido, che per le sue proprietà somiglia moltissimo all' acido paracotoinico descritto da Iobst e Hesse. Pur troppo esso presenta la stessa difficoltà nella sua purificazione. Acidificando il liquido, che ha un colore rosso-bruno, si forma tosto un precipitato amorfo, fioccoso, colorato in giallo, che non siamo riusciti ad ottenere allo stato cristallino.

Fondendo 1 gr. della nuova sostanza, proveniente dalla vera corteccia di Coto, con 5 gr. di potassa, si forma da principio un liquido rosso-bruno, che a poco a poco prende un colore giallo chiaro; trattando con acqua ed estraendo la soluzione acidificata con etere si ottiene una materia cristallina, che ha tutte le proprietà dell'acido benzoico.

Dal comportamento della nuova sostanza colla potassa acquosa apparisce che essa, come la paracotoina, si comporta come un *lattone*, perchè per trattamento con gli alcali si trasforma in gran parte in un acido. Questo molto probabilmente avrà tendenza a polimerizzarsi, così almeno si potrebbero spiegare le sue proprietà.

Tale facoltà la possiede del resto anche il composto primitivo come lo prova l'

Azione dell' acido cloridrico.

Scaldando 4 gr. di sostanza in soluzione di 20 cc. d'acido cloridrico fumante in un tubo a 110^0, si osserva che parte della materia dopo il riscaldamento s'è separata dal liquido, colorato debolmente in giallo, in forma di una resina brunastra a cui sono frammisti dei cristalli. Il liquido contiene in soluzione gran parte della sostanza inalterata, che si separa per trattamento con acqua, ma i cristalli sono un nuovo corpo che ha però la stessa composizione della materia primitiva.

Dopo avere tolta la soluzione cloridrica, si tratta la massa, che resta indietro attaccata alle pareti del tubo, con alcool il quale scioglie a freddo soltanto la resina lasciando indietro la parte cristallina. Questa viene poi sciolta in alcool bollente, da cui si separa per raffreddamento. Ripetendo le cristallizzazioni dall'alcool e facendolo in fine cristallizzare dall'acido acetico glaciale, si ottiene un prodotto perfettamente bianco, che fonde a 214^0 ed ha la stessa composizione della sostanza naturale.

0,1819 gr. di sostanza dettero 0,5130 gr. di CO_2 e 0,0796 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_8O_2$
C	76,92	76,74
H	4,86	4,65

Tenendo conto dell'elevato suo punto di fusione e della sua poca solubilità in quei solventi in cui la sostanza primitiva si scioglie facilmente, non è da dubitarsi che si tratti di un polimero della semplice formola $C_{11}H_8O_2$.

A noi per ora non interessava lo studio ulteriore di questo composto.

Azione del joduro metilico in presenza di potassa.

La grande analogia del nuovo composto, rinvenuto nella corteccia di *Coto*, colla *paracotoina* si svela segnatamente nel suo

comportamento col joduro di metile, perchè in questo modo si ottiene una sostanza che corrisponde perfettamente alla *dimetilparacotoina*, massime nella sua scissione con gli alcali caustici.

Noi abbiamo trovato l'anno scorso che la *paracotoina*, sebbene non contenga ossidrili liberi, dà per azione del joduro di metile in presenza di potassa in soluzione di alcool metilico la *dimetilparacotoina*, in cui i due metili sono attaccati a carbonio:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_5H_3O_2 \longrightarrow (CH_2O_2) . C_6H_3 . C_5(CH_3)_2HO_2 .$$

Quest'ultima sostanza si scinde poi per ebollizione colla potassa in modo da dare un composto volatile, l'*omoacetopiperone*, a cui spetta assai probabilmente la formola:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CO . CH_2 . CH_3 .$$

In modo del tutto corrispondente si comporta la sostanza di cui ci occupiamo in questa Memoria. Anche essa dà un composto bimetilato,

$$C_6H_5 . C_5H_3O_2 \longrightarrow C_6H_5 . C_5H(CH_3)_2O_2 ,$$

dal quale, come era da prevedersi, si ottiene per scomposizione con gli alcali l'*etilfenilchetone*,

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_3 ,$$

descritto per la prima volta da W. Kalle.

La formola dell'omoacetopiperone di Angeli riceve così indirettamente una nuova conferma.

Per preparare il composto bimetilato noi abbiamo riscaldato a b. m. in un apparecchio a ricadere munito d'una colonna a pressione di mercurio circa 40 cm., 5 gr. di sostanza con 10 gr. di potassa deacquificata, sciolti in 25 cc. d'alcool metilico, e 25 gr. di joduro di metile. Dopo il riscaldamento si trova che la soluzione ha perduto il suo colore giallo intenso e che s'è separato joduro potassico. Distillando l'alcool metilico e l'eccesso di joduro di metile resta indietro un residuo resinoso, che si lava con acqua e si spreme fra carta per eliminare una sostanza oleosa che esso con-

tiene in piccole quantità. Il prodotto solido così ottenuto, seccato sull'acido solforico, cristallizza facilmente dall'etere petrolico in aghi lunghi, debolmente colorati in giallo, che fondono a 100-101°.

Le analisi corrispondono, come s'è detto, alla formola:

$$C_{13}H_{12}O_2 \; .$$

I. 0,2114 gr. di sostanza dettero 0,6054 gr. di CO_2 e 0,1144 gr. di H_2O.

II. 0,1896 gr. di sostanza dettero 0,5407 gr. di CO_2 e 0,1051 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{13}H_{12}O_2$
	I.	II.	
C	78,10	77,78	78,00
H	6,01	6,16	6,00

Il rendimento di questo nuovo corpo è soddisfacente, lo si ottiene in quantità uguale a quella della sostanza impiegata. È solubile facilmente nell'etere, nell'alcool, nel benzolo; si scioglie pure nell'acido acetico glaciale e nell'etere petrolico bollente, nell'acqua è assai poco solubile anche a caldo. L'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione gialla; diluendo con acqua la sostanza torna a separarsi inalterata.

Gli alcali lo scindono a caldo formando, come s'è già accennato, l'*etilfenilchetone*. A questo scopo si bollono a ricadere p. es., 4 gr. del composto bimetilato con 100 cc. di liscivia di potassa al 20 per cento; la sostanza fonde e mentre il liquido si colora in giallo si svolgono vapori di reazione aldeidica, che in parte sfuggono dal refrigerante. Distillando poi in corrente di vapore acqueo passa assieme a questo un olio aromatico. Estraendo con etere si ottiene un liquido, che, debitamente seccato, bolle quasi completamente fra 212 e 216°. Il punto di ebollizione del prodotto è a 215°,5; posto nel ghiaccio si solidifica in tavolette senza colore, che fondono a 20-22°. Tutte queste sono proprietà dell'etilfenilchetone, descritto da W. Kalle e da Freund (¹).

(¹) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. III, 79.

L'analisi della porzione che bolliva esattamente a 215°,5 dette numeri conformi alla formola :

$$C_5H_5 . CO . C_2H_5 .$$

0,2352 gr. di sostanza dettero 0,6942 gr. di CO_2 e 0,1598 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{10}O$
C	80,49	80,59
H	7,55	7,46

Nol liquido alcalino rimangono disciolte piccole quantità di una sostanza acida, che si ottiene acidificando la soluzione ed estraendo con etere. Questo prodotto non venne ulteriormente studiato.

Questi sono i principali risultati dei nostri studî sul nuovo composto che accompagna la *cotoina*. Essi dimostrano prima di tutto che esso è una sostanza molto simile alla *paracotoina* e perciò crediamo che le formole da noi attribuite a questi due corpi vengano reciprocamente a confermarsi.

Se però dalle formole empiriche si passa a quelle di struttura le difficoltà che si incontrano nella soluzione del problema sono naturalmente maggiori e noi non osiamo affermare d'averle per anco superate. Tuttavia sebbene non sia possibile per ora stabilire con certezza la costituzione delle due sostanze in parola, pure crediamo, che quanto stiamo qui esponendo, possieda un certo grado di probabilità. Per questa ragione ci siamo astenuti di dare un nome speciale al nuovo principio da noi studiato : i nomi empirici non servono ad altro che a rendere più complicato l' elenco dei corpi che si rinvengono in natura; abbiamo perciò creduto di poterne far senza, sperando che la costituzione che noi attribuiamo alla nuova sostanza venga confermata dagli studî ulteriori ed il nome che ne deriva le sia realmente appropriato.

Comune alla paracotoina ed alla nuova sostanza è, come s'è visto, il nucleo : $C_5H_3O_2$, di cui è sconosciuta la costituzione,

$C_6H_5 . C_5H_3O_2$	$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_5H_3O_2$,
nuovo corpo	paracotoina

l'altra parte delle loro molecole è indubbiamente determinata nella sua struttura. Ora, se si pone mente che il detto residuo contiene evidentemente un legame lattonico, che esso, sebbene non saturo, dà dei prodotti di addizione assai instabili e forma invece derivati per sostituzione tanto col bromo che col residuo nitrico, si può supporre che il complesso $C_5H_3O_2$ sia costituito in anello come nella *cumalina*. I due composti sarebbero in tal modo derivati cnmalinici ed avrebbero le seguenti formole di struttura :

```
          CH                              CH
       HC/ \\CH                        HC/ \\CH
         ||   |                           ||   |
  C6H5 . C\  /CO       (CH2O2)C6H3 . C\  /CO
          O              (3 , 4)    (1)  O
```

nuovo composto — paracotoina

Il nuovo composto sarebbe perciò da chiamarsi *fenilcumalina;* la *paracotoina*, come già abbiamo accennato in altra Memoria, verrebbe ad essere la *biossimetilenfenilcumalina.*

Le proprietà dell'anello cumalinico sono state studiate segnatamente da von Pechmann (1), da Hantzsch (2) e da Anschütz (3) assieme a P. Bendix e W. Kerp, ma disgraziatamente la reazione principale dei derivati cumalinici, cioè la loro trasformazione in corpi della serie piridica, non potè essere effettuata nel nostro caso. La nostra sostanza — fenilcumalina — avrebbe dovuto dare il fenilpiridone, ma tutti i tentativi fatti in proposito ci hanno dato finora risultati negativi. Ci conforta a questo riguardo però il fatto, che non tutti i derivati cumalinici si trasformano in piridoni con uguale facilità, anzi la *cumarina*, che fino ad un certo punto può compararsi alla fenilcumalina, non dà il corrispondente derivato chinolinico, il carbostirile :

```
          CH                          CH
        / \\CH                     HC/ \\CH
  C6H4       |                       ||   |
        \   /CO               C6H5 . C\  /CO
          O                           O
```

cumarina — fenilcumalina

(1) Vedi ad esempio : Liebig's Annalen **261**, pag. 190; **264**, pag. 261; **273**, pag. 164.

(2) Ibid. **222**, pag. 1.

(3) Ibid. **259**, pag. 148.

Noi abbiamo tentato anche la trasformazione della nostra sostanza nell'etere del corrispondente ossiacido, seguendo il processo applicato da Pechmann [1] all' acido cumalinico, ma senza frutto. Lasciando abbandanata a se stessa per molti giorni una soluzione della fenilcumalina in alcool metilico, saturato a 0° con acido cloridrico, si riottenne per trattamento con acqua inalterato il composto primitivo.

La saponificazione del lattone avviene, come s'è già detto, facilmente con gli alcali, ma l'acido che si forma è molto probabilmente polimerizzato, esso è amorfo e poco si presta ad uno studio ulteriore.

Non avendo potuto ottenere nè con la nostra nuova sostanza, nè colla paracotoina una diretta dimostrazione della natura cumalinica di questi corpi, abbiamo cercato di vedere se qualche derivato della cumalina mostrasse un comportamento simile alle sostanze da noi studiate. Queste ultime, come c' è noto, hanno la rimarchevole proprietà di trasformarsi per azione del joduro metilico in presenza di potassa in derivati della stessa natura chimica, ma che contengono due metili in luogo di due atomi d' idrogeno.

Un analogo contegno lo abbiamo riscontrato nel così detto *mesitenlattone* o meglio *dimetilcumalina*,

```
           C . CH3
          /  \\
      HC /    \ CH
        ||     |
        ||     |
CH3 . C  \    / CO
          \  /
           O
```

mentre invece l'etere metilico dell'acido cumalinico e la cumarina non ci dettero il risultato desiderato. Il mesitenlattone si trasforma in un composto metilato, che dovrebbe essere la *trimetilcumalina*, in cui naturalmente resterebbe indeterminata la posizione del terzo gruppo metilico.

Il mesitenlattone venne preparato seguendo le indicazioni di Anschütz, Bendix e Kerp [1] per distillazione dell'acido isodeidracetico; 8 gr. del lattone vennero poi riscaldati in soluzione di 45 cc.

(1) Liebig's Annalen der Chemie, vol. 273, pag. 171

d'alcool metilico con 14 gr. di potassa deacquificata a 45 gr. di joduro di metile, come si fece colla fenilcumalina. Il liquido, che da principio è colorato in giallo, perde dopo il riscaldamento ogni colore; svaporando il solvente si ottiene un residuo solubile nell'acqua, da cui l'etere estrae una sostanza oleosa, che in parte si solidifica. I cristalli, separati per filtrazione dall' olio e spremuti fra carta, sono solubili nell'acqua bollente, per raffreddamento si separano aghi lunghi, che riempiono tutto il volume occupato dalla soluzione. Contengono acqua di cristallizzazione e fondono a 45–46^0, la sostanza deacquificata fonde invece a 74^0. Il mesitenlattone (dimetilcumalina) ha un punto di fusione più basso: 51^0,5.

La determinazione dell' acqua di cristallizzazione condusse alla formola:

$$C_8H_{10}O_2 + 3H_2O\ .$$

0,2790 gr. di sostanza, seccata fra carta da filtro, perdettero, stando nel vuoto sull'acido solforico, 0,0774 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_2 + H_2O$
H_2O	27,74	28,12

0,1394 gr. di sostanza, seccata nel vuoto sull'acido solforico, dettero 0,3558 gr. CO_2 e 0,0912 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_2$
C	69,61	69,57
H	7,27	7,25

Il nuovo composto ha un odore aromatico caratteristico, nell'acqua si scioglie dando una soluzione neutra. È assai probabile ch'esso sia una *trimetilcumalina* della formola:

$$C_5H(CH_3)_3O_2\ ,$$

in questo caso la dimetilcumalina mostrerebbe un comportamento analogo alle sostanze ricavate dalle cortoccie di *Coto,* essa darebbe col joduro metilico e potassa un derivato metilato, mentre le ultime danno derivati bimetilati.

Tenendo conto di tutti i fatti esposti ci sembra abbastanza probabile che la *paracotoina* e la nuova sostanza da noi descritta in questa Memoria abbiano realmente la costituzione chimica, che noi loro attribuiamo.

Per ultimo vorremo aggiungere qualche osservazione sulla *dicotoina* di Iobst e Hesse, che secondo questi autori accompagnerebbe anche essa la *cotoina* nella vera corteccia di *Coto*.

La dicotoina sarebbe un'anidride della cotoina,

$$2C_{22}H_{18}O_{6}-H_2O = C_{44}H_{34}O_{11},$$

e si trasformerebbe in quest'ultima per ebollizione con acqua. Tenendo ora conto di quanto noi abbiamo trovato, tutto ciò non sembra assai probabile e fa nascere il dubbio che l'esistenza della *dicotoina* non sia ancora sufficientemente provata.

Iobst e Hesse non hanno certamente avuto puro il prodotto che essi chiamano *dicotoina* e non è improbabile che questa sostanza non sia altro che un miscuglio di cotoina e del composto descritto in questa Memoria. Con tale supposizione starebbe in accordo la composizione della dicotoina ed anche il punto di fusione, che i citati autori trovarono fra 74 e 77°. Con ciò noi non intendiamo emettere sulla dicotoina un giudizio definitivo ed insistiamo su questo punto per togliere al signor Hesse ogni pretesto di risposta o giustificazione che non sia accompagnata da nuovi fatti veramente dimostrativi.

Bologna, Marzo 1894.

Sintesi di composti pirrolici dai nitrosochetoni;

nota di C. U. ZANETTI ed E. LEVI.

(*Giunta l'8 maggio 1894*).

In un lavoro pubblicato l' anno scorso da uno di noi ([1]), venne dimostrato che l'*acetilacetone*, analogamente a quanto trovò Knorr per l'*etere acetacetico*, può dare origine a dei derivati pirrolici, quando si sottoponga all' azione dell' idrogeno nascente, in condizioni opportune, un miscuglio equimolecolare del chetone e del suo derivato nitrosilico.

Stabilita così l' analogia di comportamento delle due sostanze sopra accennate, si poteva prevedere che, applicando la reazione di Knorr ad un miscuglio fatto con una molecola di acetilacetone ed una di etere nitrosoacetacetico, oppure con quantità equimolecolari di nitrosoacetilacetone ed etere acetacetico, si sarebbero ottenuti due derivati del pirrolo tetrasostituiti isomeri :

I.

$$\begin{array}{r} CH_3-CO \\ | \\ COO.C_2H_5-C:NOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_2-CO.CH_3 \\ | \\ CO-CH_3 \end{array} + 2H_2 = 3H_2O + \begin{array}{c} CH_3-C\ -\ C-CO.CH_3 \\ \quad\ \ \| \qquad \| \\ COO.C_2H_5-C \quad C-CH_3 \\ \qquad\qquad \diagdown\ \diagup \\ \qquad\qquad NH \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{r} CH_3-CO \\ | \\ CH_3.CO-C:NOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_2-COO.C_2H_5 \\ | \\ CO.CH_3 \end{array} + 2H_2 = 3H_2O + \begin{array}{c} CH_3-C\ -\ C-COO.C_2H_5 \\ \quad\ \ \| \qquad \| \\ CH_3.CO-C \quad C-CH_3 \\ \qquad\qquad \diagdown\ \diagup \\ \qquad\qquad NH \end{array}$$

di cui il secondo doveva essere identico a quello ottenuto anni addietro da Magnanini ([2]) per azione dell'anidride acetica sull'etere monoetilico dell'acido m-dimetil-m-pirroldicarbonico.

Le nostre previsioni furono pienamente confermate dai risultati ottenuti e dei quali diamo comunicazione nella presente nota.

([1]) C. U. Zanetti, Gazz. chim. XXIII, vol. II, pag. 299.
([2]) Gazz. chim. XVIII, pag. 445.

In una soluzione fatta con gr. 6,5 (1 molecola) di etere acetacetico in 75 cc. di acido acetico al 90 per cento e raffreddata con ghiaccio, vennero introdotti goccia a goccia gr. 4 di nitrito sodico disciolti in pochissima acqua. Terminata l' aggiunta del nitrito, mantenendo sempre il tutto a 0^0 si versano nella soluzione acetica gr. 5 (1 molecola) di acetilacetone, e successivamente a piccolissime porzioni per volta gr. 25 di polvere di zinco. Si scalda infine a bagno maria per circa un quarto d'ora, e si decanta dalla polvere di zinco in eccesso la parte liquida quasi sempre colorata in giallo rosso entro un bicchiore contenente circa il doppio volume d'acqua. Si separa così una sostanza quasi bianca formata da minutissimi cristalli. Dopo completo raffreddamento si filtra alla pompa e dalle acque madri si ricava un' altra piccola quantità di sostanza neutralizzando la maggior parte dell'acido con carbonato sodico.

Il prodotto così ottenuto che corrisponde al 50 per cento del rendimento teoretico [1], si purifica dall' alcool non molto concentrato bollente, dal quale per raffreddamento si deposita in aghi bianchi splendenti. Dopo parecchie cristallizzazioni il nuovo composto fonde esattamente a 143^0 e sottoposto all'analisi dette risultati, che corrispondono a quelli calcolati per un *etere dell' acido dimetilacetilcarbopirrolico.*

Gr. 0,1766 di sostanza diedero gr. 0,4074 di CO_2 e gr. 0,1172 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{15}O_3N$
C	62,91	63,15
H	7,35	7,17

al quale per la sua formazione si deve assegnare la seguente formola di struttura :

```
        CH3—C——C—CO . CH3
            ||   ||
COO . C2H5—C    C—CH3
             \  /
              NH
```

Esso è assai solubile nell'alcool assoluto, poco solubile nell'alcool

(1) Knorr ottiene il 30 per cento della quantità richiesta dalla teoria.

diluito a freddo, molto a caldo, nell' acqua fredda è insolubile, si scioglie alquanto in quella bollente; dà con un fuscellino d' abete bagnato di acido cloridrico fumante la nota reazione dei derivati pirrolici, e, bollito con gli acidi minerali anche diluiti, si colora in rosso.

L'acido *αβ'-dimetil-β-acetil-α'-carbopirrolico* si ottiene assai facilmente per saponificazione dell'etere etilico con potassa acquosa.

Gr. 5 di etere vennero messi in un pallone con una soluzione di gr. 12 di idrato potassico in 200 cc. d'acqua distillata e bolliti a ricadere fino a che tutto il composto era passato in soluzione e non si separava più per raffreddamento; acidificando il liquido freddo con acido solforico diluito, si separa un precipitato colorato leggermente in rosso.

L' acido così ottenuto, si purifica alcune volte sciogliendolo in carbonato sodico, scolorando se occorre la soluzione con nero animale, e riprecipitandolo con acido acetico.

Per l'analisi lo purificammo sciogliendolo in alcool assoluto, del quale solvente ne occorre una quantità notevole, concentrammo la soluzione alcoolica fino a che sulle pareti del recipiente incominciava a deporsi la sostanza cristallizzata ed allora per raffreddamento si depone in piccoli mammelloni costituiti da piccolissimi aghi riuniti concentricamente, i quali riscaldati lentamente in un tubicino sottile, aperto ad un'estremità parzialmente sublimano, e riscaldati rapidamente, imbruniscono verso i 200° e fondono fra 208-210° con sviluppo gassoso in un liquido denso fortemente colorato in bruno.

Sottoposto all'analisi quest'acido dette numeri che corrispondono a quelli calcolati per la formola :

$$C_9H_{11}NO_3 .$$

Gr. 0,1848 di materia dettero gr. 0,4020 di CO_2 e gr. 0,1052 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{11}NO_3$
C	59,32	59,66
H	6,33	6,06

e la sua costituzione sarà rappresentata dalla formola :

$$\begin{array}{ccccc} CH_3- & C & - & C & -CO\,.\,CH_3 \\ & \| & & \| & \\ COOH- & C & & C & -CH_3 \\ & & \diagdown \; \diagup & & \\ & & NH & & \end{array}$$

La soluzione neutra del suo sale ammonico dà le seguenti reazioni :

con l'acetato di piombo, un precipitato bianco solubile in eccesso di reattivo;

con l' acetato di rame, un leggiero precipitato verde-azzurro insolubile in eccesso di reattivo;

col cloruro ferrico, un precipitato rossiccio insolubile in eccesso di reattivo;

col cloruro mercurico, un precipitato bianco;

col cloruro di bario, dopo qualche tempo un precipitato bianco cristallino.

αβ'-dimetil-β-acetilpirrolo.

Analogamente a quanto accennò Magnanini per l'acido *αβ'-dimetil-α'-acetil-β-carbopirrolico* anche l'acido isomero da noi ottenuto perde anidride carbonica per trasformarsi nel corrispondente *αβ'-dimetil-β-acetilpirrolo.*

In una storta di vetro a collo largo e non molto lungo si introduce l'acido finamente polverizzato e si riscalda in modo piuttosto rapido per evitare una parziale sublimazione dell'acido. Quando incomincia la decomposizione si diminuisce alquanto la temperatura e cessato lo sviluppo gassoso incomincia a sublimare una sostanza bianca in lunghi aghi sottili, la quale, elevando un pochino la temperatura, distilla in forma d'olio denso colorato in giallo, che tosto solidifica nel collo della storta, al fondo della quale non rimane che un piccolo residuo carbonioso.

I a sostanza così ottenuta, la quale può contenere ancora piccole quantità di acido o sublimato o trasportato meccanicamente, si scioglie nell' acqua bollente addizionata di poco carbonato sodico, dalla quale soluzione per raffreddamento si depone in aghetti ap-

piattiti ed in squamette un poco colorate in giallo pallido; per averla perfettamente pura si cristallizza, scolorandola se occorre con nero animale, da un miscuglio bollente di etere acetico ed etere petrolico. Il nuovo composto si presenta allora in aghetti bianchi lucenti, che fondono a 139-140° in un liquido giallognolo.

All'analisi dette risultati quali sono richiesti dalla formola:

$$C_8H_{11}NO \;.$$

Gr. 0,1768 di prodotto dettero gr. 0,4556 di CO_2 e gr. 0,1328 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}NO$
C	70,27	70,07
H	8,34	8,04

Esso è solubilissimo nell' alcool, nell' etere ordinario, nell' etere acetico, pochissimo solubile nell'etere petrolico, nell'acqua bollento si discioglie abbastanza bene e per raffreddamento si depone solo parzialmente, invece è insolubile a freddo nell'acqua che contenga sciolto un carbonato alcalino. Neil' acido cloridrico concentrato ($d = 1,19$) si scioglie con facilità, ed a freddo non si altera sensibilmente; la soluzione cloridrica trattata con grande eccesso di acqua lascia separare il composto inalterato.

Questo acetilderivato del pirrolo, sciolto nell' acido cloridrico convenientemente concentrato, mostra sebbene in debole grado, proprietà basiche, e con il cloruro d' oro, il cloruro di platino e con i reattivi generali degli alcaloidi forma dei sali più o meno stabili.

È noto dalle esperienze di Ciamician e Silber ([1]), da quella di Magnanini ([2]), Anderlini ([3]) ed altri che qualora negli acidi della serie pirrolica il carbossile si trovi in posizione vicina al gruppo imminico, si possono ottenere le corrispondenti imminanidridi alle quali venne dato il nome di pirocolle.

([1]) Gazz. chim. XIII, pag. 565.
([2]) „ „ XVIII, pag. 548.
([3]) „ „ XIX. pag. 354.

Quindi noi per vedere se anche nel nostro caso fosse possibile un tale risultato, abbiamo fatto agire, nelle condizioni già descritte dai citati autori, l'anidride acetica sull'acido da noi ottenuto.

Azione dell' anidride acetica sull' acido αβ′-dimetil-β-acetil-α′-carbopirrolico.

In un apparecchio a ricadere riscaldammo l' acido con 8 parti in peso di anidride acetica; a poco a poco l' acido passa in soluzione ed il liquido va assumendo una tinta bruna; dopo circa due ore di ebollizione, si distilla a pressione ridotta l'anidride acetica e si tratta il residuo solido con una soluzione non molto concentrata di carbonato sodico per decomporre le ultime traccio di anidride acetica.

La parte insolubile venne fatta cristallizzare parecchie volte dall' acido acetico glaciale bollente dal quale si depone a freddo in lunghi aghi serici colorati debolmente in giallo, che fondono a 206-208^0 dando una pece nera e svolgimento di gaz.

Disseccati nel vuoto sull' acido solforico e sulla calce viva dettero all' analisi numeri che si coincidono con quelli calcolati per una pirocolla della formola :

$$C_9H_9NO_2\ .$$

Gr. 0,2104 di sostanza diedero gr. 0,5090 di CO_2 e gr. 0,1068 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_9NO_2$
C	66,06	66,25
H	5,63	5,52

Come tutti i derivati della pirocolla, anche il nostro prodotto ha la formola doppia. Essendo però poco solubile in quei solventi che ordinariamente si impiegano nella determinazione dei pesi molecolari col metodo crioscopico, era necessario impiegare qualche solvente speciale. Il signor Montanari, laureando in chimica, che fa delle ricerche sul comportamento crioscopico di molti corpi organici, ha eseguito la determinazione del peso molecolare in *acetofenone.*

Egli ci comunicò i seguenti risultati che conducono alla formola:

$$C_{18}H_{18}N_2O_4 = 326.$$

Prendendo per la costante dell' acetofenone il valore di 56,5 il signor Montanari trovò :

Concentrazione in 100 parti	Abbassamento termometrico	Peso molecolare trovato
0,3834	$0^0,068$	318
1,0200	$0^0,180$	320
1,1874	$0^0,205$	327

la costituzione della *tetrametildiacetilpirocolla* sarà perciò la seguente:

$$C_4[(CH_3)_2(CO\,.\,CH_3)]\left\langle\begin{matrix}CO-N\\N-CO\end{matrix}\right\rangle C_4[(CH_3)_2(CO\,.\,CH_3)]\,.$$

Questa sostanza è pochissimo solubile negli ordinari solventi e nei carbonati alcalini, si scioglie facilmente a caldo nell'acido acetico, ed a freddo si deposita quasi completamente. Bollita colle soluzioni degli alcali fissi, a poco a poco si sapónifica assumendo gli elementi dell'acqua e rigenerando l'acido primitivo.

Se invece di applicare la reazione di Knorr ad un miscuglio equimolecolare di etere nitrosoacetacetico e di acetilacetone, si opera prendendo molecole uguali di nitrosoacetilacetone ed etere acetacetico, la reazione va nello stesso senso, solo si ottengono i corrispondenti composti isomeri.

Da gr. 5 di acetilacetone sciolto in 75 cc. di acido acetico a 90 per cento, trattato con gr. 4 di nitrito sodico sciolto in poca acqua, e gr. 6,5 di etere acetacetico, ottenemmo riducendo il miscuglio con la polvere di zinco nel modo prima accennato, circa gr. 5 di etere etilico dell'acido *αβ'-dimetil-α-acetil-β-pirrolcarbonico,* che fonde a 142-143^0, preparato per la prima volta da Magnanini [1] per azione dell'anidride acetica sull'etere monoetilico dell'acido *αβ'-dimetil-βα'-pirroldicarbonio.*

[1] Gazz. chim. XVIII, 445.

Per saponificazione di quest'ultimo potemmo avere l'acido corrispondente il quale dopo parecchie cristallizzazioni dall'alcool assoluto fondeva a 252-254° con sviluppo gassoso.

Vista la grande differenza del punto di fusione dell'acido da noi ottenuto in confronto a quello che da Magnanini nella citata pubblicazione (152-158° incostante) facemmo l'analisi del nostro composto ed ottenemmo numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formola:

$$C_9H_{11}NO_3 .$$

Gr. 0,1784 di sostanza diedero gr. 0,3890 di CO_2 e gr. 0,1022 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{11}NO_3$
C	59,47	59,66
H	6,37	6,06

Il prof. Magnanini ci ha poi comunicato che il suo acido fondeva a 252-258° e che la cifra che si trova nella sua nota proviene da un errore di stampa.

L'acido da noi ottenuto perde col riscaldamento anidride carbonica e si trasforma nell'*αβ'-dimetil-α-acetilpirrolo* che fonde a 122° e che naturalmente è identico a quello di Magnanini; inoltre potemmo constatare che anche questo derivato acetilato del pirrolo ha deboli proprietà basiche.

Essendo pochi gli acidi β-pirrolcarbonici fino da ora conosciuti e quindi esiguo il numero delle esperienze tendenti a dimostrare che solo quando il carbossile nei derivati del pirrolo si trova vicino al gruppo imminico è possibile la formazione delle pirocolle, noi abbiamo voluto studiare il comportamento dell' acido *αβ'-dimetil-α'-acetil-β-pirrolcarbonico* con l'anidride acetica:

Una parte di acido con 8 parti di anidride acetica venne mantenuta all'ebollizione per circa 3 ore; eliminando l'anidride acetica distillando a pressione ridotta, si ottenne un residuo colorato un po' in bruno, il quale trattato con soluzione di carbonato sodico vi si sciolse quasi completamente. Filtrando, potemmo assicurarci che la porzione indisciolta non era altro che *αβ'-dimetil-α'-acetilpirrolo* dal punto di fusione 122°, il quale si forma evidentemente

perchè alla temperatura dell'ebollizione dell'anidride acetica, l'acido perde in parte anidride carbonica, mentre, dal liquido alcalino filtrato, per aggiunta di acido solforico ottenemmo il composto primitivo inalterato.

Da quanto è detto nella presente nota risulta qui:

Una nuova dimostrazione sulla perfetta analogia di comportamento dell'etere acetacetico e dell'acetilacetone;

la possibilità di estendere l'applicazione del metodo di Knorr alla sintesi di altri derivati del pirrolo e su questa applicazione continueremo le nostre ricerche;

in fine una nuova conferma del fatto che soltanto gli acidi *α-pirrolcarbonici* possono dare composti del tipo della pirocolla.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, aprile 1894.

I. Sulla 2, 4, dinitrofenilidrazina e sulla picrilidrazina e loro derivati. II. Azione dell'idrato d'idrazina sul cloranile;

di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 9 maggio 1894*).

In una mia nota precedente (¹) descrissi, l'azione del cloruro di picrile sull'idrato d'idrazina, riserbandomi di completare in seguito questo studio e di estenderlo anche alle binitroclorobenzine.

Avendo preparato parecchi composti della picrilidrazina, ed ottenuto una dinitrofenilidrazina e derivati dò in questa nota la loro descrizione.

Quantunque la picrilidrazina e derivati sieno stati ottenuti precedentemente alla nuova dinitrofenilidrazina, pure per seguire un certo ordine logico, credo necessario cominciare da quest'ultima.

(¹) Gazz. chim. It. XXIV, 12.

I.

2, 4, Dinitrofenilidrazina

$C^6H^3(NO^2)^2—NH—NH^2$

Analogamente alla picrilidrazina questo dinitroderivato è stato ottenuto per azione dell'idrato d'idrazina sul metadinitroclorobenzol 1, 2, 4, secondo la nuova nomenclatura 4, cloro 1, 3, dinitrobenzene.

Quello da me adoperato era perfettamente puro e si fondeva esattamente a 50°.

Le preparazioni da me impiegate furono di tre molecole di idrato di idrazina per due di dinitroclorobenzene.

La reazione procede come nella formazione della picrilidrazina; ossia :

$$3NH^2—NH^2 \, , H^2O + 2C^6H^3(NO^2)^2Cl =$$
$$= 2C^6H^3(NO^2)^2NH—NH^2 + N^2H^4 \, , 2HCl + H^2O.$$

Anche in questo caso ho estratto infatti dai residui della preparazione del cloridrato di idrazina.

Gr. 7,8 di solfato di idrazina ridotti in polvere e mescolati con circa 20 cc. di acqua, vennero decomposti con la quantità calcolata di idrato di sodio (gr. 4,8).

Essendomi previamente preparata una soluzione concentrata di idrato di sodio rigorosamente titolata, contenente per ogni cc. gr. 0,4389 di idrato, ne impiegai cc. 11.

Alla soluzione acquosa di idrato d'idrazina e solfato di sodio aggiunsi 160 cc. di alcool assoluto (99°,5).

Agitando, in breve, tutto il solfato di sodio precipitò; filtrai alla pompa e lavai il solfato raccolto e premuto con 40 cc. dello stesso alcool.

A questa soluzione alcoolica di idrato di idrazina, posta in un pallone, aggiunsi gr. 8,8 di clorodinitrobenzene sciolto in 60 cc. di alcool assoluto, e quindi altri 40 cc. dello stesso alcool che avevano servito per lavare il recipiente dove erasi effettuata la soluzione del dinitrocomposto.

Avevo così una soluzione alcoolica a circa 90 dal cui limite è bene non allontanarsi di molto.

Portai il miscuglio all'ebollizione sopra bagno maria; il liquido

si colorò in rosso intenso e dopo qualche tempo notai la formazione di piccoli cristalli rossi che stavano in sospensione nel liquido bollente.

Protrassi l'ebollizione per circa 3 ore e quindi separai i cristalli digià formati; il liquido per raffreddamento fornì una nuova quantità di cristalli identici ai precedenti sì per l'aspetto che per le altre proprietà e che perciò furono mescolati, asciugati alla pompa e lavati con etere.

Quantunque abbastanza puri come lo indicava il loro punto di fusione, pure onde eseguirne le analisi vennero ancora sottoposti ad ulteriori cristallizzazioni.

Nel mentre che il primo prodotto consta di piccoli cristalli che in massa si presentano di un color rossastro, e molto fluorescenti, quelli ottenuti per successive cristallizzazioni sono laminette minutissime e sottilissime di un color rosso giallastro e di una fluorescenza meno marcata.

All'analisi si ebbero i numeri seguenti (¹):

I. gr. 0,124 di sostanza diedero cc. 30 di N misurato a t. 13⁰ ed a mm. 754 di pressione.

II. gr. 0,1301 di sostanza fornirono cc. 31,6 di N a t. di 13⁰ ed a mm. 750 di pressione.

III. gr. 0,281 di sostanza diedero di CO^2 gr. 0,375 e di H^2O gr. 0,065.

Da cui si ha per 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2—NH—NH^2$
	I.	II.	
C	36,39	—	36,33
H	2,56	—	2,52
N	28,36	28,32	28,28

L'alcool proveniente dalla prima cristallizzazione fu evaporato in gran parte, ma non ottenendosi alcuna ulteriore cristallizzazione venne completamente scacciato ed il residuo fu trattato con acqua

La soluzione di color giallastro fu dibattuta con etere a cui cedè

(¹) Per tutte le analisi di questi nitroderivati si ebbe cura di mescolare la sostanza con molto ossido di rame onde evitare le possibili deflagrazioni.

la sostanza che la colorava e per evaporazione fornì del cloridrato di idrazina. Il residuo che non si era disciolto nell'acqua trattato con etere lasciò indietro una tenue quantità di dinitrofenilidrazina e la soluzione eterea evaporandosi fornì delle piccole quantità di clorodinitrobenzene.

La dinitrofenilidrazina si presenta in cristalli fluorescenti ; per trasparenza giallo aranciati, per riflessione rossi.

Al microscopio si notano due specie di cristalli differenti ; gli uni hanno l' aspetto di sottili laminette a contorno di parallelogrammo, dotati di un sensibile pleucroismo dal giallo cetrino all'aranciato; l'estinzione è inclinata : sopra alcune laminette a contorno rombico, l'estinzione è parallela alle diagonali. Ciò lascia supporre che i cristalli appartengono al sistema monoclino.

Gli altri si presentano sotto forma di prismetti, con estinzione nclinata e dotati di fortissimo pleucroismo dal rosso rubino scuro al giallo cetrino.

Questi caratteri potevano lasciar supporre che si trattasse di due sostanze diverse.

Si è notato poi che dalle soluzioni alcooliche calde si depositano a preferenza delle laminette, mentre dalle fredde, per lenta evaporazione, i prismi.

Se al cloridrato della base in soluzione molto acida si aggiunge dell'acqua, la base si libera ed i cristallini che lentamente si depongono sono in massima parte prismatici.

Per definire se realmente io avevo a fare con un miscuglio di due sostanze o no, sottoposi il prodotto alle esperienze seguenti :

1° Preparai una discreta quantità di cloridrato, lo lavai accuratamente con acido cloridrico e ripetei una seconda cristallizzazione.

Al microscopio i cristalli di cloridrato apparvero uniformemente costituiti.

Li ridisciolsi in acido cloridrico diluito e leggermente caldo ed a una parte della soluzione aggiunsi acqua ; ottenni come sopra un miscuglio di cristalli con prevalenza di prismi.

La restante soluzione fu trattata con soluzione concentrata di acetato di sodio, si precipitò la base sotto forma di una polvere rossastra, che fu accuratamente lavata con acqua, seccata e disciolta in alcool bollente. Per raffreddamento si ottennero anche in que-

sto caso le due forme cristalline osservate nella sostanza primitiva.

2° Lo stesso prodotto fu disciolto in etere acetico, in cui è assai solubile anche a freddo, e fu fatto evaporare spontaneamente per cercare di ottenere cristalli un po' voluminosi e distinti per procedere alla loro separazione meccanica.

Si guadagnò però ben poco; ma ad ogni modo le due forme cristalline si notavano anche ad occhio nudo, per la differenza del loro colore.

Con l'aiuto del microscopio, separai accuratamente qualche cristallo dell' una e dell' altra forma e di ambedue presi il punto di fusione. Essi si fusero contemporaneamente a 194°.

3° Gli stessi cristalli furono disciolti separatamente in acido acetico diluito con acqua a circa il 50 % e bollente. Alle soluzioni aggiunsi una gocciola di aldeide salicilica. Si ottenne immediatamente in ambedue le soluzioni un precipitato giallo cristallino.

Al microscopio i precipitati si riscontrarono identici fra loro.

Il punto di fusione anche, in ambedue, fu trovato uguale a 237°.

Concludo per conseguenza che si tratta di una sola sostanza.

La dinitrofenilidrazina è fusibile a 194°; riscaldata rapidamente su lamina di platino fonde e deflagra leggermente.

È pochissimo solubile in alcool freddo, mediocremente nel caldo, poco in benzina sì fredda che bollente, poco in cloroformio, pochissimo in etere, assai in etere acetico; pochissimo in acqua bollente, assai in acido acetico concentrato e caldo, poco nel diluito.

Si discioglie pochissimo nelle soluzioni diluite di soda o potassa impartendo al liquido una colorazione giallastra. Riscaldando però si decompone rapidamente con sviluppo gassoso e il liquido si intorbida ed assume una colorazione verdastra.

Con soluzioni di soda concentrata si decompone anche a freddo ed il liquido si colora in bruno.

L'azione dell'ammoniaca è molto meno energica anche a caldo; non si nota una profonda decomposizione ed il liquido rimane colorato in giallo anche dopo una prolungata ebollizione. Riduce rapidamente a caldo il reattivo di Fehling e la soluzione ammoniacale di nitrato di argento; l' ossido mercurico resta inalterato. Si discioglie nell'acido cloridrico e solforico, in quest'ultimo anche se un po' diluito e sopratutto a caldo.

L'acqua ne precipita la base libera.

Si combina facilmente con le aldeidi ed i chetoni e fornisce tutte le reazioni caratteristiche delle idrazine primarie (1).

La posizione occupata nel nucleo benzinico dai gruppi sostituenti è certamente la medesima di quella che essi occupavano nel 4, cloro 1, 3, dinitrobenzene da cui sono partito.

Trattandosi di una reazione non violenta e di una semplice sostituzione del cloro con il gruppo —NH—NH^2 non è da supporsi alcuna migrazione di gruppi.

Ad ogni modo per quell'esatto rigore scientifico che deve accompagnare qualsiasi ricerca, ho cercato di confermare sperimentalmente la mia supposizione.

Ho tentato perciò di sostituire il gruppo idrazinico con l'ossidrile, chè, ove la costituzione da me supposta fosse la vera, avrei dovuto ottenere il metadinitrofenolo 1, 2, 4, fusibile a 113-114°.

L'esperienza ha confermato le mie previsioni.

Ad un dato peso di dinitrofenilidrazina aggiunsi la quantità calcolata di idrato di sodio in soluzione diluita e mantenni il tutto all'ebollizione per circa un'ora.

Si depositò una sostanza giallastra fusibile a circa 106° e che non fu ulteriormente esaminata.

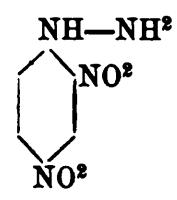
Il liquido filtrato fu acidulato con ac. solforico e spassato con etere. La soluzione eterea fornì un residuo cristallino che fu trattato con poca soluzione di soda in cui si disciolse in parte. La soluzione fu nuovamente trattata con acido solforico, che provocò la formazione di un precipitato solubile nel liquido bollente.

Per raffreddamento ottenni una piccola quantità di cristalli giallognoli fondenti a circa 112-114° assai solubili in etere e cloroformio.

La tenuissima quantità di sostanza ottenuta non mi permise di fare una analisi; però tenendo conto della sua solubilità, nella soda e negli altri liquidi, analoga a quella del metadinitrofenolo 1, 2, 4 e sopra tutto della coincidenza del punto di fusione, mi sembra di potere affermare quasi sicuramente che io abbia ottenuto questa sostanza.

Restò così confermata la costituzione prevista per questa dini-

(1) Vedi innanzi sopratutto la formazione della dinitrofenilazoimide.

trofenilidrazina che è quella rappresentata dal seguente schema :

Cloridrato

$C^6H^3(NO^2)^2—NH—NH^2$, HCl.

Si forma disciogliendo a caldo, la dinitrofenilidrazina in nna soluzione piuttosto concentrata di acido cloridrico. Per raffreddamento si depositano dei cristalli aghiformi, giallo-chiari, che osservati al microscopio presentano costantemente l'estinzione parallela, ed un leggero pleucroismo dal giallo chiaro al cetrino.

Sono assai solubili a caldo nelle soluzioni di acido cloridrico, pochissimo a freddo. È stabile solamente in soluzione molto acida; per aggiunta di acqua si libera la base.

I cristalli asciugati fra carta bibula perdono, stando lungamente all'aria, acido cloridrico e diventano rossastri per formazione della base libera.

Umettati con acqua immediatamente volgono al rosso, nella stessa guisa si comportano con alcool.

Mantenuti però in un ambiente perfettamente secco si conservano inalterati.

I cristalli non hanno punto di fusione proprio, poichè verso 110° incominciano a perdere acido cloridrico; con il crescere della temperatura tutto l'acido si allontana e rimane la base che fonde verso i 194°.

Se però il cloridrato viene riscaldato in tubetto chiuso da ambo le parti, limitando il più possibile lo spazio vuoto si dà impedire in parte la dissociazione, allora si fonde abbastanza bene verso i 150°.

Gr. 0,1322 di sostanza asciugata fra carta e seccata sull' acido solforico fornì a 15° ed alla pressione di mm. 756 cc. 27,2 di azoto.

Gr. 0,1322 dettero gr. 0,2476 di ClAg.

Da cui si ha su 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2—NH—NH^2$, HCl
N	23,96	23,88
Cl	15,29	15,13

Acetil, 2, 4, dinitrofenilidrazina

$C^6H^3(NO^2)^2N^2H^2—CO—CH^3$.

La dinitrofenilidrazina fu disciolta in un eccesso di acido acetico glaciale e la soluzione fu mantenuta all' ebollizione durante circa 3 ore.

Il liquido colorato in rosso-bruno abbandonò per il raffreddamento una polvere gialla cristallina.

Il liquido acetico per evaporazione fornì una nuova quantità della stessa sostanza.

Questa pressata ed asciugata fu disciolta in alcool bollente, da cui cristallizzò in sottili aghi gialli, dallo splendore sericeo, che presentano un marcato pleucroismo dal verde-scuro al giallo.

Alla temperatura di 180^0 questo acetilderivato incomincia ad imbrunirsi e si fonde fra 193-194^0.

Gr. 0,3500 di sostanza fornirono di CO^2 gr. 0,512 e di H^2O gr. 0,1071.

Gr. 0,1572 di sostanza diedero cc. 31,6 di N misurato a 17^0 ed alla pressione di mm. 758.

Da cui su 100 parti si ha :

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2N^2H^2—CO—CH^3$
C	39,89	40,00
H	3,40	3,33
N	23,26	23,33

L' acetildinitrofenilidrazina è pochissimo solubile in etere, assai in alcool, acido acetico ed etere acetico, poco in cloroformio, pochissimo in benzina. Si scioglie poco in acqua bollente con colorazione rosso-bruna; per raffreddamento si deposita in sottili aghi.

Ossaldinitrodifenilidrazina

$$\begin{array}{l} C^6H^3(NO^2)^2\text{—}N^2H^2\text{—}CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^3(NO^2)^2\text{—}N^2H^2\text{—}CO \end{array}$$

Facendo bollire anche lungamente la soluzione alcoolica di dinitrofenilidrazina con etere ossalico non avviene alcuna reazione; però, qualora si riscaldino direttamente a bagno maria per lungo tempo eccedendo nella proporzione dell'etere ossalico, esse si combinano fra loro.

La massa bruna, vischiosa, che si ottiene dopo un lungo riscaldamento, viene trattata con poco alcool freddo che lascia indisciolta una polvere gialla che raccolta su filtro viene lavata con alcool e seccata.

Sciogliendola in molto alcool bollente per raffreddamento si hanno dei piccoli cristalli gialli che si anneriscono verso i 270° e si fondono a 292°.

Gr. 0,1271 di sostanza fornirono cc. 26,8 di N a 14° ed alla pressione di mm. 763.

Da cui su 100 parti :

	trovato	calcolato per $[C^6H^3(NO^2)^2N^2H^2)]^2C^2O^2$
N	24,90	24,88

Questa sostanza è pochissimo solubile in alcool freddo, poco nel bollente, pochissimo in etere, cloroformio, etere acetico, acido acetico, benzina ed acqua.

2, 4, Dinitrodifenilsolfosemicarbazide

$$CS\begin{cases} NHC^6H^5 \\ NH\text{—}NH\text{—}C^6H^3(NO^2)^2 \end{cases}$$

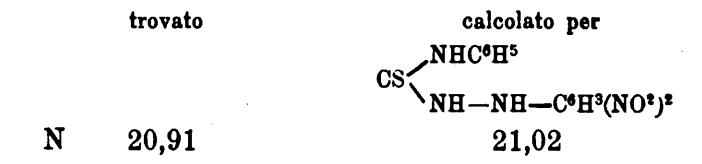
Ho ottenuto questo derivato facendo bollire per qualche tempo in soluzione alcoolica quantità equimolecolari di essenza di senape fenilica e dinitrofenilidrazina.

Ho evaporato quindi a secchezza, ho pressato fra carta bibula e cristallizzato dall'alcool.

Ho ottenuto dei piccoli cristalli tabulari giallo cedrino, molto lucenti e fusibili a 186°.

Gr. 0,1465 di sostanza diedero cc. 26 di N misurato a 19 ed alla pressione di mm. 758.

Da cui per 100 parti:

	trovato	calcolato per $CS\langle^{NHC^6H^5}_{NH-NH-C^6H^3(NO^2)^2}$
N	20,91	21,02

È poco solubile in etere, cloroformio e benzina, mediocremente nell'alcool bollente, assai in etere acetico.

È decomposto dall'acqua bollente e dalla soda anche a freddo.

2, 4 Dinitrofenilazoimide

$$C^6H^3(NO^2)^2-N\langle^{N}_{N}\|\ .$$

Effettuare la trasformazione della dinitrofenilidrazina, in dinitrofenilazoimide era assai interessante; le idrazine primarie solamente sono capaci di dare questa reazione.

Nel mio caso avrei dovuto ottenere la stessa azoimide che Noelting e Grandmougin [1] ottennero partendo dalla 2, 4, dinitroanilina e che loro servì per la sintesi dell'acido azotidrico.

Nè dal lavoro dei suddetti autori nè di altri ho potuto desumere i caratteri di questa sostanza onde confrontarli con quelli da me riscontrati per l'azoimide che io ottenuta dalla dinitrofenilidrazina.

Il comportamento in presenza degli alcali è il medesimo di quello riscontrato da Noelting: poichè, bollendo lungamente con potassa alcoolica, distillando una buona parte di alcool, aggiungendo acido solforico diluito e distillando nuovamente, dal liquido raccolto, per aggiunta di nitrato di argento si ottiene un precipitato dotato di straordinaria potenza esplosiva allorchè si riscaldi.

L'esplosione avviene con fiamma verdastra caratteristica dell'azoturo di argento.

[1] Bull. Soc. Chim. Paris 1891, pag. 214.

Per trasformare la dinitrofenilidrazina in azoimide, disciolsi la idrazina in acido solforico diluito e raffreddai la soluzione a circa 0°. Vi aggiunsi allora a poco a poco una soluzione di nitrito di sodio in quantità calcolata; una molecola per una di dinitrofenilidrazina.

Il liquido limpido si intorbida immediatamente e dopochè tutto il nitrito è stato aggiunto, sul liquido galleggia una sostanza molla semisolida di color giallastro. Si allunga con acqua ed in breve essa si trasforma in una massa dura, nel mentre che dal liquido torbido si separa la sostanza in massa cristallina.

Per depurare il prodotto, lo disciolsi in alcool freddo e quindi aggiunsi dell' acqua; ebbi un precipitato cristallino costituito da finissimi aghi. Il medesimo trattamento fu ripetuto per due volte ed ottenni la sostanza in fini aghetti intrecciati e formanti una massa di color giallo pallido, fusibili a 57-58°.

Gr. 0,1561 di sostanza diedero cc. 45,6 di N misurato a 17° ed alla pressione di 750.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2—N^3$
N	33,45	33,49

La dinitrofenilazoimide è assai solubile in alcool, etere, benzina ed acido acetico, solubilissima in cloroformio ed etere acetico.

Prodotti di condensazione della 2, 4, dinitrofenilidrazina con le aldeidi ed i chetoni.

Questi si ottengono in genere molto facilmente, mescolando una soluzione di dinitrofenilidrazina in acido solforico diluito, con le aldeidi o chetoni.

Sono precipitati, in generale cristallini, tutti colorati, solubili nelle soluzioni di soda, insolubili, o pochissimo solubili in acqua.

Formaldinitrofenilidrazone.

(Metan, 2, 4, dinitrofenilidrazone)

$$C^6H^3(NO^2)^2NH—N = CH^2.$$

Si ottiene immediatamente un precipitato giallo mescolando aldeide

formica e dinitrofenilidrazina, disciolta in acido solforico diluito. Il precipitato ben lavato, sciolto in alcool bollente, fornisce dei minutissimi cristalli di un bel giallo vivo che si rammolliscono e passano ad un color rossastro verso i 130° e si fondono a circa 155°.

Sono pochissimo solubili in etere, assai in alcool, cloroformio e benzina bollenti, moltissimo in acido ed etere acetico.

Gr. 0,147 di sostanza diedero cc. 32,8 di N a 16° ed alla pressione di 764 mm.

In 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH-N = CH^2$
N	26,15	26,26

Etilidendinitrofenilidrazone.

(Etan, 2, 4, dinitrofenilidrazone)

$$C^6H^3(NO^2)^2NH-N = CH-CH^3.$$

Si ottiene come il precedente derivato per mezzo dell' aldeide acetica. È un precipitato giallo che cristallizza dall'alcool bollente in minute pagliette fusibili a 147°.

È assai solubile in etere, assai in alcool bollente, molto in cloroformio, benzina, acido ed etere acetico.

Gr. 0,101 di sostanza diedero cc. 21,6 di N a 15° ed alla pressione di mm. 764.

Da cui per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NHN = CH-CH^3$
N	25,17	25,00

Benziliden, 2, 4, dinitrofenilidrazina

$$C^6H^3(NO^2)^2-N-N = CH-C^6H^5.$$

Dibattendo l'aldeide benzoica con la soluzione solforica di idrazina, si forma un precipitato che viene raccolto, lavato con alcool

freddo e cristallizzato dall'etere acetico bollente. Si presenta sotto forma di aghetti microscopici di color giallo tendente all' arancio fusibili a 203°.

Sono pochissimo solubili in etere ed alcool, sì freddo che caldo; assai solubili a caldo in cloroformio, benzina, acido acetico ed etere acetico.

Gr. 0,314 fornirono di CO^2 gr. 0,6295 e di H^2O gr. 0,1003.

Gr. 0,1314 dettero cc. 22 di N a 14° ed alla pressione di 756 mm.

Per 100 parti si ha :

	trovato	calcolato per $C^3H^6(NO^2)^3NH-N=CH-C^6H^5$
C	54,67	54,54
H	3,53	3,48
N	19,59	19,58

Ortoossibenziliden, 2, 4, dinitrofenilidrazone

$$C^6H^3(NO^2)^2NH-N=CH-C^6H^4-OH.$$

Si ottiene come i precedenti per mezzo dell' aldeide salicilica. Cristallizza dall' alcool caldo in minutissimi aghi di color giallo tendente all'arancio; si fondono a 237° (1).

Sono pochissimo solubili in etere, benzina e cloroformio; assai in alcool caldo, etere acetico ed acido acetico.

Gr. 0,100 di sostanza diedero cc. 16 di N a 16° ed alla pressione di mm. 764.

Per 100 parti si ha :

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH-N=CH-C^6H^4-OH$
N	18,75	18,60

Paraossibenziliden, 2, 4, dinitrofenilidrazone

$$C^6H^3(NO^2)^2NH-N=CH-C^6H^4-OH$$

Si prepara secondo il solito metodo aggiungendo in questo caso

(1) Se la sostanza viene cristallizzata dall'acido acetico si hanno invece delle sottili laminette di un color rosso vino. Il punto di fusione è ugualmente a 237°.

una soluzione acquosa calda di paraossibenzaldeide. Si ottiene un precipitato rosso-bruno, amorfo che alla temperatura di 140° si rammollisce annerendosi e che si fonde a 157°.

È pochissimo solubile in tutti i solventi sopra menzionati eccetto l'acido e l'etere acetico in cui è mediocremente solubile.

Gr. 0,183 di sostanza fornirono cc. 28,8 di N a 16° ed alla pressione di mm. 766.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH—N = C^6H^4—OH$
N	18,54	18,60

Ortonitrobenziliden, 2, 4, dinitrofenilidrazone

$$C^6H^3(NO^2)^2—NH—N = CH—C^6H^4—NO^2.$$

Secondo il solito metodo di preparazione si ottiene un precipitato giallo chiaro immediatamente dopo l'aggiunta di una soluzione alcoolica di ortonitrobenzaldeide. Questo precipitato è pochissimo solubile in tutti i solventi sopra menzionati. Annerisce lentamente verso i 170° e si fonde a circa 192°.

Gr. 0,153 di sostanza fornirono cc. 27,4 di N misurato a 14° ed alla pressione di mm. 766.

Su 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH—N = CH—C^6H^4—NO^2$
N	21,23	21,14

Metanitrobenziliden, 2, 4, dinitrofenilidrazone

$$C^6H^3(NO^2)^2NH—N = CH—C^6H^4—NO^2.$$

Ottenuto come il suo isomero si presenta sotto forma di un precipitato giallo tendente all'arancio, insolubile in etere e pochissimo negli altri solventi.

Diviene molle ed annerisce a circa 250° e si fonde a circa 268°.

Gr. 0,134 di sostanza dettero cc. 24,4 di N a 16° ed alla pressione di 764 mm.

Da cui si ha per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH-N = CH-C^6H^4-NO^2$
N	21,34	21,14

Cinnamiliden, 2, 4, dinitrofenilidrazone

$$C^6H^3(NO^2)^2NH-N = CH-CH = CH-C^6H^5.$$

Per ottenere questo prodotto vai meglio sciogliere l'idrazina in acido acetico allungato e caldo ed aggiungere alla soluzione l'aldeide cinnamica. Si forma immediatamente un precipitato rosso scarlatto che può essere cristallizzato o dalla benzina o dall'etere acetico. Si presenta sotto forma di tenui e piccole pagliette di un bel colore rosso vivo solubili in etere, poco in alcool anche bollente, assai a caldo nel cloroformio, benzina, acido ed etere acetico.

Gr. 0,1621 di sostanza dettero cc. 25,4 di N a 15^0 ed alla pressione di mm. 750.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH-N = CH-CH = CH-C^6H^5$
N	18,10	17,94

Furfur, 2, 4, dinitrofenilidrazone

$$C^6H^3(NO^2)^2NH-N = CH-C^4H^2O.$$

Si forma dibattendo del furfurol con la soluzione solforica di dinitrofenilidrazina.

Si ottiene un precipitato rosso scarlatto che si può cristallizzare dall'acido acetico. Si presenta allora sotto l'aspetto di sottilissime laminette dello stesso colore del precipitato fusibili a 202^0, pochissimo solubili in etere, cloroformio, alcool e benzina bollenti, mediocremente in acido ed etere acetico.

Gr. 0,109 di sostanza diedero cc. 19,6 di N a 18^0 ed alla pressione di mm 744.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH-N=CH-C^4H^3O$
N	20,32	20,28

Acetondinitrofenilidrazina.

(Propan, 2, 4, dinitrofenilidrazone)

$$C^6H^3(NO^2)^2NH-N=C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

Si prepara come i precedenti: si ottiene un precipitato giallo che cristallizzato dall' alcool si presenta in piccolissime tavolette gialle molto lucenti fusibili a 118⁰. È assai solubile nell'etere ed alcool, molto nel cloroformio, etere acetico, benzina ed acido acetico.

Gr. 0,180 di sostanza fornirono cc. 37 di N a 18⁰ ed alla pressione di mm. 757.

Per 100 si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH-N=C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$
N	23,64	23,52

2, 4, Dinitrofenilidrazone dell'etere acetacetico.

(Butan, 2, 4, dinitrofenilidrazonoato etilico)

$$C^6H^3(NO^2)^2NH-N=C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^2-COOC^2H^5\end{matrix}$$

Nell' intenzione di arrivare al dinitrofenilmetilpirrazolone feci reagire la dinitrofenilidrazina con etere acetacetico.

Nelle condizioni in cui ho operato la condensazione si arresta alla prima fase come lo dimostra l'analisi e le proprietà della sostanza da me ottenuta.

L' idrazina fu disciolta in un eccesso di etere acetacetico e riscaldata a bagno maria per circa 5 o 6 oro sino ad ottenere un liquido denso, sciropposo, giallo scuro. Lasciai raffreddare ed alla massa pastosa aggiunsi dell'etere. Si separò quasi immediatamente una polvere gialla che fu raccolta su filtro e ancora lavata con etere.

Disciolta in alcool bollente cristallizzò in finissimi aghetti gialli dallo splendore sericeo fusibili a 95°.

Gr. 0,4214 di sostanza diedero di CO^2 gr. 0,7143 e di H^2O gr. 0,175.

Gr. 0,1182 di sostanza diedero cc. 18,4 di N a 15° ed alla pressione di mm. 760.

Da cui per 100 parti si ha :

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH—N = C\begin{cases}CH^3\\CH^2—COOC^2H^5\end{cases}$
C	46,22	46,45
H	4,60	4,51
N	18,23	18,06

Questo prodotto è poco solubile in etere, assai in alcool, molto in cloroformio, etere acetico, benzina ed acido acetico.

Bollito con acido cloridrico anche diluito si sdoppia; poichè, aggiungendo alla soluzione cloridrica aldeide benzoica o salicilica si ottiene il precipitato caratteristico che queste aldeidi danno con la dinitrofenilidrazina.

Questo comportamento conferma i dati dell'analsi; ossia che non si tratta di un derivato pirrazolonico.

Benzofenon, 2, 4, dinitrofenilidrazone

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\rangle C = N—NHC^6H^3(NO^2)^2 .$$

L'ho ottenuto aggiungendo ad una soluzione concentrata di solfato di dinitrofenilidrazina una soluzione alcoolica di benzofenone in quantità calcolata e riscaldando all'ebollizione per qualche tempo.

Per raffreddamento si ottengono dei piccoli aghi giallo arancio,

fusibili a 229°, pochissimo solubili in etere, poco in alcool, molto in cloroformio, etere, acetico, benzina ed acido acetico.

Gr. 0,231 di sostanza dettero cc. 31 di N a 17° ed alla pressione di mm. 750.

Da cui su 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $(C^6H^5)^2 = C = N—NH—C^6H^3(NO^2)^2$
N	15,36	15,46

Benzil, 2, 4, dinitrofenilidrazone

$$C^6H^3(NO^2)^2NHN = \underset{\displaystyle CO—C^6H^5}{\overset{}{C}}—C^6H^5$$

Anche impiegando le sostanze in quantità necessaria per ottenere il diidrazone ho avuto sempre la combinazione con una sola molecola di idrazina.

Operando nella stessa maniera che per il composto precedente, dopo l' aggiunta della soluzione alcoolica di benzile, il liquido si intorbida e continuando a riscaldare si separa abbondantemente un precipitato formato di laminette cristalline che viene depurato cristallizzandolo dall'etere acetico. Si presenta in minutissimi cristalli giallo arancio, fusibili a 183-184°, poco solubili nell'etere ed alcool, molto nel cloroformio, benzina, acido ed etere acetico.

Gr. 0,1202 di sostanza diedero cc. 15,2 di N a 19° ed alla pressione di mm. 745.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(NO^2)^2NH—N = C(—C^6H^5)—CO—C^6H^5$
N	14,24	14,35

Picrilfenilidrazina e derivati.

La 2, 4, 6 trinitrofenilidrazina fu descritta sufficientemente nella mia nota preliminare.

Io seguito ho modificato leggermente il metodo di preparazione uniformandomi a quello impiegato per la dinitrofenilidrazina; ossia decomponendo il solfato di idrazina in sospensione nell'acqua con soluzione titolata di soda; precipitando il solfato di sodio con l'aggiunta di alcool assoluto ed aggiungendo a questa soluzione il cloruro di picrile pure sciolto in alcool assoluto, ferma restando la quantità totale di liquido da me indicata nella precedente nota.

Anche la picrilidrazina per azione di una quantità calcolata di soda, all'ebollizione, fornisce delle piccole quantità di picrato. Questa trasformazione dimostra che la costituzione prevista per la trinitrofenilidrazina era giusta.

L'acido picrico formatosi fu posto in evidenza nella maniera seguente:

Il liquido risultante dopo il trattamento con la soda fu acidulato con acido solforico e portato con precauzione a secchezza e ripreso con alcool.

Per evaporazione del solvente ottenni una sostanza cristallina fondente fra 118-120° e che con cianuro di potassio dava la reazione caratteristica dell'acido picrico.

La quantità di sostanza che avevo non era sufficiente per una analisi.

Trattata con qualche goccia di soluzione di carbonato di potassio dette effervescenza e si ottenne un tenue precipitato cristallino che esposto alla fiamma su lamina di platino esplose violentemente.

Acetilpicrilidrazina

$$C^6H^2(NO^2)^2N^2H^4-CO-CH^3.$$

Si ottiene sciogliendo la picrilidrazina in acido acetico glaciale e mantenendo il liquido all'ebollizione per circa tre ore. Per raffreddamento si separano dei fini aghi che asciugati vengono cristallizzati dall'alcool.

I. gr. 0,3102 di sostanza fornirono gr. 0,3807 di CO^2 e gr. 0,0726 di H^2O.

II. gr. 0,105 di sostanza dettero cc. 22 di N misurato a 19° ed alla pressione di mm. 770.

Da cui su 100 parti si ha :

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3N^2H^2-CO-CH^3$
C	33,46	33,68
H	2,59	2,45
N	24,64	24,56

Questo acetilderivato cristallizza dall' alcool in sottilissimi aghi color giallo paglierino, fusibili a 210°. Osservati al microscopio si presentano quasi sempre come laminette molto allungate, rotte all'estremità, birifrangenti e biasiche con estinzione costantemente parallela.

Normalmente alle laminette emerge la bisettrice ottica acuta.

Pleucroismo marcatissimo dall'incoloro al giallo paglierino.

Nelle laminette sopradette il massimo assorbimento avviene normalmente alla direzione d'allungamento dei cristalli.

Da tutti questi dati si può quasi con sicurezza concludere che i cristalli appartengono al sistema trimetrico.

Sono leggermente solubili in acqua bollente e nella benzina; pochissimo in cloroformio ed etere, assai solubili in etere acetico, acido acetico e solfuro di carbonio. Insolubili nell'etere di petrolio, solubili e decomponibili dalle soluzioni alcaline che assumono una colorazione rossa.

Ossaldipicrilidrazina

$$\begin{array}{l} C^6H^2(NO^3)^3-N^2H^2-CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^2(NO^3)^3-N^2H^2-CO \end{array}$$

Quantità equimolecolari di picrilidrazina disciolta in etere acetico ed etere ossalico furono fatti bollire per circa un'ora.

Svaporai il solvente, riscaldai ancora il residuo per qualche tempo e dopo raffreddamento lo depurai pressandolo fra carta.

Il prodotto disciolto in alcool bollente cristallizzò per raffreddamento del solvente in cristalli aghiformi che presentano una debolissima colorazione gialla se si osservano in massa; ma che sono incolori se osservati isolatamente o per trasparenza.

Gr. 0,1127 di sostanza diedero cc. 25 di N a 14° ed alla pressione di mm. 756.

Da cui si ha per 100 parti :

	trovato	calcolato per $[C^6H^2(NO^2)^3N^2H^2)]^2C^2O^2$
N	25,98	25,92

Si fondono a 175°. Si sciolgono mediocremente in acqua bollente colorandola in rosso-giallastro. Sono solubili nell'etere e cloroformio, assai solubili nell'alcool caldo e benzina, solubilissimi in etere acetico ed acido acetico.

Picrilazoimide

$$C^6H^2(NO^2)^3—N\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$$

Dei vari tentativi fatti per passare dalla picrilidrazina per mezzo dell'acido nitroso all' azoimide corrispondente il solo chi mi abbia fornito qualche risultato con rendimento molto piccolo, però è il seguente (1). Sciolsi l'idrazina in acido solforico concentrato, scaldando leggermente e in questa soluzione, mantenuta a zero di temperatura, feci passare una corrente di acido nitroso.

Dopo qualche tempo gettai a poco a poco, la soluzione solforica in un miscuglio di acqua e ghiaccio.

Ottenni così una materia semisolida che galleggiava sul liquido e che si mantenne dello stesso aspetto anche dopo ripetuti lavaggi con acqua ed anche dopo parecchi giorni.

Disciolta in alcool fornì dei cristallini impuri, non avendo essi punto di fusione costante.

Per depurarli, dopo di averli asciugati fra carta bibula, li disciolsi nuovamente in alcool e precipitai la sostanza mercè aggiunta di acqua.

Ottenni un precipitato fioccoso sospeso in un liquido opalescente.

(1) Credo utile rammentare che la picrilidrazina non forma sali e che l'unico solvente che ne sciolga sensibili quantità è l'etere acetico.

Separai il precipitato e ripetei lo stesso trattamento più volte. Ottenni così dei sottilissimi aghi di color giallo chiaro che dopo qualche tempo divennero di color giallo scuro.

Essi si fondono a circa 70⁰, sono assai solubili in alcool ed etere, molto in benzina, acido ed etere acetico, poco in cloroformio.

Saponificati con potassa alcoolica fornirono dell' azoturo di potassio; poichè, trattando la soluzione alcalina con acido solforico e quindi distillando, si ottiene, con nitrato di argento, dal liquido distillato, il caratteristico azoturo di argento.

Gr. 0,1797 di sostanza fornirono cc. 51,2 di N misurato a 14⁰ ed alla pressione di mm. 752.

Da cui per 100 parti si ha :

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)—N^3$
N	33,16	33,07

Prodotti di condensazione della picrilidrazina con le aldeidi e chetoni.

La picrilidrazina si condensa molto facilmente con le aldeidi e chetoni dando luogo alla formazione di composti tutti più o meno vagamente colorati e solubili nella soluzione di soda con colorazioni varianti dal rosso scuro all'arancio.

In generale, salvo qualche eccezione, si sono ottenuti sciogliendo la picrilidrazina nell'acido acetico diluito a circa il 50 $^0/_0$ ed aggiungendo alla soluzione bollente l'aldeide.

Etilidenpicrilidrazone.

(Etanpicrilidrazone)

$$C^6H^2(NO^2)^3NH—N = CH—CH^3.$$

Si è ottenuto riscaldando direttamente la picrilidrazina con aldeide acetica.

L'idrazina si discioglie; si evapora a secco ed il residuo si cristallizza dall'alcool. Si ottengono minute laminette color marrone fusibili fra 119-120⁰. Sono pochissimo solubili in acqua, poco in etere, assai in alcool ed acido acetico.

Gr. 0,1307 di sostanza diedero cc. 28,7 di N misurato a 15° ed alla pressione di mm. 764.

Da cui per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH—N = CH—CH^3$
N	25,85	26,02

Benzilidenpicrilidrazone

$$C^6H^2(NO^2)^3NH—N = CH—C^6H^5.$$

Si ottiene aggiungendo dell'aldeide benzoica ad una soluzione di picrilidrazina in acido acetico diluito e bollente. Si forma immediatamente un precipitato cristallino giallo che raccolto e seccato viene fatto cristallizzare dall'acido acetico bollente.

Si ottengono sottilissimi e corti aghi giallo-d' oro che incominciano ad annerirsi verso 240° e che si fondono a 248°, decomponendosi vivamente. Sono assai solubili nell'etere acetico, in benzina ed acido acetico bollenti; poco in alcool, pochissimo in etere e cloroformio. Si sciolgono nelle soluzioni di soda con colorazione rossa.

Gr. 0,2461 di sostanza fornirono cc. 44,6 di N misurato a 14° ed alla pressione di mm. 756.

Gr. 0,4106 di sostanza diedero CO^2 gr. 0,6577 ed H^2O gr. 0,0102.

Da cui si ha su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH—N = CH—C^6H^5$
C	43,68	43,50
H	2,75	2,71
N	21,20	21,14

Ortonitrobenzilidenpicrilidrazone

$$C^6H^2(NO^2)^3NH—N = CH—C^6H^4—NO^2.$$

È stato preparato aggiungendo una soluzione acetica di ortonitrobenzaldeide ad una di picrilidrazina in acido acetico diluito e bollente.

Si ottenne un precipitato giallo che fu cristallizzato dall' acido acetico bollente.

Si presenta sotto la forma di minutissimi cristalli giallo cromo. Anneriscono verso i 200°, si fondono a circa 215°. Sono pochissimo solubili in etere e cloroformio. Pochissimo nell'alcool freddo, poco nel caldo, mediocremente in etere acetico e benzina bollenti; poco in acido acetico freddo, assai nel caldo. Insolubili in acqua.

Gr. 0,2003 di sostanza diedero cc. 33,2 di N misurato a 15° ed alla pressione di 756.

Su 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH-N=CH-C^6H^4-NO^2$
N	22,21	22,34

Metanitrobenzilidenpicrilidrazone

$$C^6H^2(NO^2)^3NH-N=CH-C^6H^4-NO^2.$$

Si ottiene come il precedente dalla metanitrobenzaldeide in soluzione acetica.

Precipitato polverulento che cristallizza dall'acido acetico bollente in minutissimi aghi giallo-cedrino fusibili a 250-251°.

Sono pochissimo solubili in etere, benzina e cloroformio, poco in alcool ed etere acetico; assai in acido acetico caldo.

Gr. 0,193 di sostanza diedero di N cc. 26,2 a 14° ed a 752 mm. di pressione.

Su 100 parti si ha:

	irovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH-N=CH-C^6H^4-NO^2$
N	22,26	22,34

Ortoossibenzilidenpicrilidrazone

$$C^6H^2(NO^2)^3NH-N=CH-C^6H^4-OH.$$

Questo composto si precipita nelle stesse condizioni del precedente mercè l' aldeide salicilica. Il precipitato venne cristallizzato

dall'acido acetico caldo. Si presenta in piccolissimi cristalli di color giallo arancio chiaro fusibili a 275° con rapida decomposizione. Sono pochissimo solubili nell' etere, alcool, cloroformio e benzina; poco in acido acetico, mediocremente in etere acetico.

Gr. 0,120 di sostanza fornirono cc. 21 di N a 17° ed mm. 754 di pressione,

Su 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH-N=CH-C^6H^4-OH$
N	20,14	20,17

Paraossibenzilidenpicrilidrazone

$$C^6H^2(NO^2)^3NH-N = CH-C^6H^4-OH.$$

Ottenuto nelle stesse condizioni dei precedenti aggiungendo la paraossibenzaldeide sciolta in acido acetico e cristallizzando il precipitato dallo stesso acido concentrato e bollente. Si presenta sotto forma di una polvere cristallina di color rosso pallido che si imbrunisce sopra i 200° e si fonde a circa 284°.

È pochissimo solubile in cloroformio e benzina, leggermente in etere, mediocremente in alcool bollente, assai in acido ed etere acetico bollenti.

Gr. 0,1606 di sostanza diedero cc. 29 di N a 18° ed alla pressione di mm. 740.

Da cui su 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH-N=CH-C^6H^4-OH$
N=	20,29	20,17

Cinnamilidenpicrilidrazone

$$C^6H^2(NO^2)^3NH-N = CH-CH = CH-C^6H^5$$

Operando come sopra, si ottiene per azione dell' aldeide cinnamica, un precipitato di un rosso porpora scuro che cristallizza dall'acido acetico bollente in forma di minuti cristalli dello stesso colore. Anneriscono verso i 190° e si fondono a 200°.

Sono poco solubili in alcool ed etere, mediocremente nel cloroformio, acido ed etere acetico.

Gr. 0,213 di sostanza diedero cc. 35,6 di N a 12° ed alla pressione di mm. 758.

Per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH-N=CH-CH=CH-C^6H^5$
N	19,78	19,60

Furfurpicrilidrazone

$$C^6H^2(NO^2)^3NH-N = CH-C^4H^3O.$$

Si ottiene nella stessa guisa degli altri per l'azione dell'aldeide furfurica. È un precipitato rosso che si ottiene anche sotto forma di piccolissimi cristalli dall'acido acetico bollente. È una sostanza di un bel colore rosso fluorescente; gialla per trasparenza, rossa per riflessione e che si fonde a 230°.

È leggermente solubile in etere e cloroformio, mediocremente nell'alcool bollente, assai in benzina, acido ed etere acetico bollenti.

Gr. 0,1704 di sostanza fornirono cc. 31,6 di N a 14° ed alla pressione di mm. 766.

Da cui su 100 parti si ha:

trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH-N = C^4H^3O$
21,99	21,80

Acetonpicrilidrazone.

(Propanpicrilidrazone 2)

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = N-NH-C^6H^2(NO^2)^3$$

Se si aggiunge acetone nella picrilidrazina nelle solite condizioni si ottiene per raffreddamento della soluzione un deposito di fini aghetti che seccati si presentano come una massa soffice di un bel color giallo.

Sono fusibili a 125°, solubili in alcool ed etere, solubilissimi in benzina, cloroformio, acido ed etere acetico.

Gr. 0,204 di sostanza diedero cc. 42,5 di N misurato a 13° ed alla pressione di mm. 768.

Si ha su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH—N = C\begin{smallmatrix}CH^3 \\ CH^3\end{smallmatrix}$
N	24,88	24,73

Picrilidrazone dell' etere acetacetico.

(Butanpicrilidrazonato etilico)

$$C^6H^2(NO^2)^3NH—N = C\begin{matrix}CH^3 \\ CH^2—COOC^2H^5\end{matrix}$$

Come per la dinitrofenilidrazina la condensazione si arresta alla prima fase.

La picrilidrazina mescolata con eccesso di etere acetacetico fu riscaldata a bagno maria per 4 o 5 ore.

La massa picea ottenuta, fu trattata con etere che disciolse i prodotti catramosi e lasciò indietro una polvere gialla che fu lavata ripetutamente con etere e disciolta in alcool bollente.

Si separarono dei bei aghetti giallo-d'oro fusibili a 115°.

Sono pochissimo solubili in etere, assai in alcool e benzina bollenti, molto in cloroformio, etere acetico ed acido acetico.

Gr. 0,3641 di sostanza fornirono CO^2 gr. 0,54, H^2O 0,1242.

Gr. 0,1141 di sostanza dettero cc. 19 di N a 12° ed alla pressione di mm. 759.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3NH—N = C\begin{smallmatrix}CH^3 \\ CH^2—COOC^2H^5\end{smallmatrix}$
C	40,44	40,56
H	3,79	3,66
N	19,73	19,71

Le nitrofenilidrazine primarie sino ad ora conosciute, lasciando a parte i numerosi derivati, per quanto io so, sono adunque in numero di 5 e cioè:

L'ortonitrofenilidrazina. P. f. 90° (1).

La metanitrofenilidrazina. P. f. 93° (2).

La paranitrofenilidrazina. P. f. 157° (3).

La 2, 4, dinitrofenilidrazina. P. f. 194°.

La 2, 4, 6, trinitrofenilidrazina. P. f. 173° (4).

II.

Azione dell'idrato d'idrazina sul cloranile.

Ho intrapreso a studiare questo quesito guidato dal fatto che l'ammoniaca agendo sui due atomi di cloro del cloranile dà luogo alla formazione o della cloranilammide $C^6Cl^2O^2\langle{}^{NH^2}_{NH^2}$ o dell'acido cloranilammico $C^6Cl^2O^2\langle{}^{NH^2}_{OH}$.

Era interessante osservare come si comportasse l'idrato d'idrazina; poichè se la reazione avveniva nel senso indicato per l'ammoniaca, avrei dovuto ottenere un derivato idrazinico analogo o alla cloranilammide od all'acido cloranilammico.

Il primo composto sarebbe stato sopratutto importante, poichè ancora non si conoscono delle biidrazine in cui due gruppi —NH-NH² sostituiscano due atomi d' idrogeno dello stesso nucleo aromatico.

La reazione però non procede in tal maniera.

Interviene prima di tutto l'azione ossidante del cloranile e quella in sommo grado riducente dell'idrazina.

Queste due sostanze reagiscono energicamente fra di loro sopratutto a caldo; una parte di azoto viene messa in libertà e si sviluppa tumultuosamente.

(1) Bischler, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2801.

(2) Bischler-Bradsky, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2809.

(3) Purgotti, Rend. Acc. Lincei Vol. VII, pag. 266.

(4) Purgotti, Gazz. chim. ital. XXIV, 112.

Il cloranile viene ridotto e trasformato in tetracloroidrochinone. Questo nelle condizioni in cui io ho esperimentato, trovandosi in presenza di un eccesso d'idrato di idrazina vi si combina, dando luogo alla formazione di un composto che può essere considerato come tetracloroidrochinonato d'idrazina ed a cui si può attribuire la seguente formola [1]:

$$C^6Cl^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}, (NH^2 . NH^2)^2$$

Questa conclusione è appoggiata dai dati sperimentali che ora passo a descrivere.

Gr. 3,90 di solfato d'idrazina vennero decomposti con soluzione titolata d'idrato di sodio ed il solfato di sodio fu precipitato con circa 100 cc. di alcool assoluto.

A questa soluzione d'idrazina scaldata fra 50° o 60° aggiunsi gr. 2,46 di cioranile.

Le proporzioni delle sostanze impiegate sono nel rapporto di una molecola di cioranile per 3 d'idrato.

Il tetraclorochinone si disciolse immediatamente dando luogo ad una forte effervescenza [2]; riscaldai per qualche tempo all'ebollizione [3] e quindi per raffreddamento ottenni dei piccoli aghi, colorati leggermente in rosa, fusibili a circa 183°, solubili in acqua e poco in alcool freddo.

Le acque madri evaporate sino ad avere un residuo completamente secco, fornirono un prodotto totalmente differente dal primo, perchè solubilissimo in alcool, insolubile in acqua.

Questa seconda sostanza era il prodotto della decomposizione della prima per opera del prolungato riscaldamento, poichè una soluzione acquosa della sostanza fusibile a 183° portata a secco e

(1) L'idrazina quantunque bivalente può fornire sali monoacidi. V. Curtius, Journ für Prakt. 42, 537.

(2) Il gas raccolto in una seconda esperienza si trovò esser costituito solamente di azoto.

(3) Qualora si volesse preparare questo prodotto sarebbe inutile protrarre l'ebollizione. Nel mio caso in cui cercavo di sostituire il cloro era certamente consigliabile.

mantenuta per qualche tempo sul bagno maria si trasformò in parte nell'accennata sostanza.

Trattandosi di identificare questi due prodotti procedei dapprima a qualche saggio qualitativo ; e constatai: che la prima sostanza conteneva azoto e che la seconda ne era priva, che ambedue contenevano cloro : che tutte le due erano dotate di forte azione riduttrice e che la prima era più energica che l'altra: che la sostanza fusibile a 183^0 disciolta in acqua e dibattuta con aldeide benzoica forniva un abbondante precipitato, mentre che l'altra era inattiva: che la prima in soluzione acquosa trattata con un acido (anche con l'acetico a freddo) dava un precipitato bianco cristallino identico per le sue proprietà alla seconda : e che il liquido acido separato reagiva ancora con l'aldeide benzoica dando un precipitato uguale al precedente.

Infatti ambedue fondevano a circa 93^0 e possedevano le proprietà della benzalazina ([1]).

Era naturale concludere da questi saggi che si trattava per la prima sostanza di un sale d'idrazina; e collegando il fatto dello sviluppo di azoto osservato al priacipio e riflettendo alla p oprietà del cloranile di trasformarsi per azione dell' anidride solforosa e riducenti in generale in tetracloroidrochinone, nasceva spontaneamente il dubbio che la seconda sostanza, ohe si trova combinata coll'idrazina nel composto fusibile a 183^0, fosse appunto il tetracloroidrochinone.

Confrontando i caratteri di questo con la sostanza da me ottenuta li trovai perfettamente uguali.

Una determinazione di cloro fornì le cifre seguenti :

Gr. 0,2403 di sostanza dettero gr. 0,5545 di ClAg.

Da cui per 100 parti si ha :

	trovato	oalcolato per $C^6Cl^4(OH)^2$
Cl	57,06	57,25

Di più riscaldando la sostanza con cloruro ferrico si trasforma in una polvere gialla, che disciolta nella benzina fornì le lamelle gialle sì caratteristiche del cloranile; che fu identificato per tale,

([1]) Curtius, Journ. für Prakt. **39**, 44.

sia per i suoi caratteri fisici, sia perchè disciogliendolo in potassa e diluendo la soluzione dette la colorazione porpurea dell' acido

La sostanza caratterizzata come una combinazione dell' idrazina col tetracloroidrochinone sdttoposta all'analisi fornì le cifre seguenti:

Gr. 0,4233 di sostanza dettero CO^2 gr. 0,3614, H^2O gr. 0,125.

Gr. 0,1978 di sostanza fornirono cc. 30 di N misurato a 12° ed alla pressione di mm. 752.

Gr. 0,23 di sostanza fornirono di ClAg gr. 0,4225.

Una molecola d'idrazina dovrebbe combinarsi con una di tetracloroidrochinone, però i risultati analitici mostrano che invece esistono in combinazione due molecole d'idrazina.

Infatti per 100 parti si ha :

	trovato	calcolato per	
		$C^6Cl^4(OH)^2, N^2H^4$	$C^6Cl^4(OH)^2, (N^2H^4)^2$
C	23,28	25,71	23,07
H	3,28	2,14	3,20
N	17,81	10,00	17,19
Cl	45,42	50,71	45,51

Questa sostanza è molto solubile in acqua, poco in alcool, insolubile in etere, cloroformio, benzina, etere acetico.

Fonde, come sopra si è detto, a 183°, decomponendosi con vivo sviluppo di gas.

Si presenta leggermente colorata in rosa , ma con ripetute cristallizzazioni si può ottenere in piccoli aghi incolori.

Per confermare quanto sopra ho esposto, mescolai del tetracloroidrochinone con idrato d' idrazina , in soluzione alcoolica , nella proporzione di una molecola del primo per due del secondo ; riscaldai all'ebollizione per qualche minuto e lasciando raffreddare, ottenni degli aghetti incolori identici per le loro proprietà e quelli sopradescritti.

Giunto al termine della descrizione di queste ricerche, mi sia permesso di porgere i miei più vivi ringraziamenti al Prof. T. Brugnatelli, per tutti i suoi consigli e per la consueta liberalità con cui egli ha posto a mia disposizione il costoso materiale occorsomi.

Padova. Laboartorio di Chimica generale della R. Università. Maggio 1894.

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXIV. VOL. XXIV. — 1894.

PARTE II.

ROMA
PRESSO
LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXIV

PARTE SECONDA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 31 luglio 1894)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 31 agosto 1894)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 30 settembre 1894)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 31 ottobre 1894)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 10 dicembre 1894)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 4 gennaio 1895)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Azione dell'acido nitroso sull' isometileugenolo;

di GIOVANNI MALAGNINI.

(*Giunta l'8 maggio 1894*).

Dalle ricerche eseguite alcuni anni addietro da Ciamician e Silber [1] sul metileugenolo, sul safrolo e sull' isapiolo, risulta che tutte queste sostanze sono suscettibili per trattamento con potassa alcoolica di dare degli isomeri, e che la causa dell'isomeria risiede nell' essersi trasformata la catena allilica, comune a tutti e tre questi corpi, in una catena propenilica. Prendendo come esempio il metileugenolo si ha cioè il passaggio :

$$C_6H_3(OCH_3)_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_3(OCH_3)_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

Questo corpo, chiamato isometileugenolo, ha una struttura perfettamente analoga a quella dell'isafrolo, dell'isapiolo e dell'anetolo e quindi sottoposto a reazioni che non interessino il nucleo aromatico, deve dare prodotti analoghi a quelli che si possono ottenere dalle dette sostanze.

Una classe di tali reazioni è quella osservata da non molto tempo da Angeli, il quale studiò l' azione che sui detti corpi ha l' acido nitroso. Egli si occupò specialmente dell' isafrolo e insieme con Bartolotti dell'isapiolo; più tardi Boeris estese lo studio all'anetolo:

[1] Rend. della R. Acc. dei Lincei Vol. IV, pag. 554.

io, per incarico avuto dal dottor Angeli mi rivolsi all' isometileugenolo.

Da questo corpo, già Angeli aveva ottenuto il composto $(CH_3O)_2 . C_6H_3 . C_3H_3 . N_2O_2$ facendo agire il nitrito potassico su una soluzione acetica di isometileugenolo, e mediante una serie di ragionamenti potè stabilire che la sua costituzione, per analogia con quella del corrispondente derivato dell'isosafrolo è la seguente [1]:

```
(CH3O)2 . C6H3 . C——C—CH3
                 ||  ||
                 N   N
                 |   |
                 O———O
```

Angeli ancora trovò che queste sostanze aventi la catena propenilica possono dare composti della formola generale $R—C_2H_5—N_2O_3$ [2], tali cioè che differiscono per una molecola d' acqua in più delle precedenti. A questo genere di derivati attribuì la seguente struttura :

```
R—CH ——— CH—CH3
  ||     ||
  N—O—N        .
  |      |
  O——————O
```

Egli chiama perossidi i composti del primo tipo [3], nitrositi i composti del secondo, senza dare per ora un nome speciale all'anello $C_2N_2O_2$, il quale, come lo dimostrano le sue esperienze, è stabilissimo ed ha parecchi caratteri d'un vero anello aromatico.

Io ottenni il nitrosito dell' isometileugenolo seguendo il metodo

(1) Gazz. chim. ital. XXII, parte II.

(2) R indica l'anello aromatico.

(3) Facendo agire l'acido nitroso sopra l'isometileugenolo ricavato dall' *Asarum europaeum* (Berl. Berichte XI, 1061), A. S. F. Petersen ottenne una sostanza che fonde a 118° ed alla quale, in base ad una determinazione di azoto, egli attribuisce la formola $C_{11}H_{14}O_2 . N_2O_3$, cioè quella del vero nitrosito. Petersen è stato tratto in errore dalla sua analisi sbagliata e la sostanza che egli descrive è, senza dubbio, identica al perossido $C_{11}H_{12}O_2 . N_2O_2$ (p. f. 107°), descritto alla fine di questa Memoria.

A. Angeli.

di Wallach, facendo cioè agire sopra una soluzione di isometileugenolo io etere di petrolio l'acido nitroso, ed ebbi una sostanza bianca alla quale compete la formola $(CH_3O)_2 . C_6H_5 . C_3H_5 . N_2O_3$, e cbe bollita con alcool si decompone producendo il perossido. Questo è lo stesso composto che si ottiene trattando l'isometileugenolo in soluzione acetica con nitrito potassico e analogamente ai perossidi dell'isafrolo e dell'anetolo è in grado di dare un monobromo e un mononitroderivato, sostanze stabilissime, nelle quali il residuo nitrico e l'atomo di bromo sono entrati nell'anello aromatico.

Così pure per trattamento con potassa alcoolica, il perossido di isometileugenolo può dare un isomero, al quale si può attribuire la formola di struttura:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad (NOH) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ (CH_3O)_2 . C_6H_3-C-C-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad N \text{———} O \end{array}$$

per analogia colla formola ammessa da Angeli per il rispettivo derivato del perossido d'isosafrolo.

Anche i prodotti di riduzione del perossido dell'isometileugenolo corrispondono pienamente a quelli dell' isafrolo. Come questo, dà per azione dell' idrogeno nascente, che si svolge dallo stagno e dall'acido cloridrico, una sostanza di natura furazanica, avente la formola:

$$\begin{array}{l} (CH_3O)_2 . C_6H_3-C\text{———}C-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N \qquad\; N \\ \qquad\qquad\qquad\quad\; \diagdown \;\; \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; O \end{array}$$

e dà infine per riduzione con polvere di zinco e la quantità calcolata di acido acetico, una diossima.

Le diossime così ottenute sono chiamate da Angeli α-diossime, per differenziarle da altre diossime che da esse prendono origine.

Tutte le α-diossime riscaldate alcuni gradi al di sopra del loro rispettivo punto di fusione, subiscono una trasformazione; si solidificano e danno un prodotto la cui composizione contesimele è

uguale a quella della diessima da cui si era partiti, e contengono ancora i due gruppi ossimici. Si ottengono in questo modo le β-diossime.

Così l' α-diossima dell' isometileugenolo riscaldata un po' al di sopra di 112°, suo punto di fusione, dà la β-diossima che fonde a 196°.

La teoria di Hantzsch e Werner sulla stereoisomeria delle ossime, offre la spiegazione di tali fatti.

Secondo tale teoria nel nostro caso si hanno quattro possibilità:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{lcl} R-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \;\;\;\;\,\| & & \| \\ \;\;\;\;NOH & & HON \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{lcl} R-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \;\;\;\;\,\| & & \| \\ \;\;\;\;HON & & HON \end{array}$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{lcl} R-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \;\;\;\;\,\| & & \| \\ \;\;\;\;NOH & & NOH \end{array} \qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{lcl} R-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \;\;\;\;\,\| & & \| \\ \;\;\;\;HON & & NOH \end{array}$$

Angeli esclude nel caso presente la terza e quarta formola, perchè risulta dai lavori di Hantzsch che l' ossidrile ossimico tende ad allontanarsi quanto più è possibile dal metile; considera quindi soltanto la prima e la seconda formola.

Ricorrendo ora alle esperienze di Auwers e di Meyer sulle diossime del benzile, si trova che la γ-diossima del benzile è quella che più somiglia alla nostra α-ossima. Auwers e Meyer attribuiscono alla loro γ-diossima la formola:

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5-C & \text{———} & C-C_6H_5 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\| & & \| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;NOH & & HON \end{array}$$

e tale struttura sta molto bene in relazione col fatto trovato da Angeli che per riduzione del perossido della difenilgliossima si ottiene la γ-diossima del benzile.

Pare adunque che colla delicatissima riduzione di Angeli di ossigeni rimangono nella posizione reciproca che avevano prima della riduzione. Le α-diossime nostre avranno dunque probabilmente la configurazione:

$$\begin{array}{lcl} R-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \;\;\;\;\,\| & & \| \\ \;\;\;\;NOH & & HON \end{array}$$

e quindi quella dell'isometileugenolo sarà :

$$\begin{array}{l} (CH_3O)_2{-}C_6H_5{-}C{-\!-\!-\!-\!-}C{-}CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad NOH \quad HON \end{array}$$

La somiglianza poi tra la nostra α-diossima e quella γ- del benzile, è ancora più grande nel caso dell' isometileugenolo che nei composti analoghi. Infatti la γ-diossima del benzile può cristallizzare con una molecola d'acqua. Quest'acqua di cristallizzazione non era stata osservata nelle forme delle α-diossime studiate da Angeli e da Boeris. Infine il derivato diacetilico che si ottiene dall' α-diossima dell' isometileugenolo si comporta come il diacetato della γ-diossima del benzile e come quello dell' α-diossima dell' anetolo studiato l'anno scorso da Boeris.

Questo composto infatti per azione degli alcali invece di dare una diossima, dà il composto furazanico che le corrisponde e così il diacctato dell'α-diossima dell'isometileugenolo dà il prodotto :

$$\begin{array}{l} (CH_3O)_2 \, . \, C_6H_3{-}C{-\!-\!-}C{-}CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ \qquad\qquad\quad N \quad\;\; N \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\;\; O \end{array} .$$

Per quello che ho detto di sopra, si vede subito che alle nostre β-diossime, non può convenire che la formola :

$$\begin{array}{l} R{-}C{-\!-\!-\!-\!-}C{-}CH_3 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \; HON \qquad HON \end{array}$$

In questo caso il derivato acetilico non darà più il composto furazanice per azione degli alcali, ma darà di nuovo l' ossima, se continua l' analogia coi derivati delle diossime del benzile. Infatti questo è quello che avviene; il derivato diacetilico della β-diossima dell' isometileugenolo ridà la β-diossima sottoposto a trattamento identico a quello dell'α-diossima.

Tutto dunque sarebbe spiegato se non fosse sorto l'anno scorso Beckmann (1), il quale in seguito alle sue ricerche sull'azione del

(1) Liebig's Annalen **274**, 1.

penta e dell'ossicioruro di fosforo, nonchè dell'acido solforico concentrato sulle diossime del benzile fu indotto a ritenere che alla γ-diossima del benzile spetti la formola:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & \text{———} & C-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HON & & HON \end{array}$$

In questo caso le nostre diossime avrebbero le costituzioni seguenti:

α-diossima

$$\begin{array}{ccc} R-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ HON & & HON \end{array}$$

β-diossima

$$\begin{array}{ccc} R-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ NOH & & HON \end{array}$$

se non si vuole infrangere la regola di Hantzsch sull'influenza del metile.

Allora però sarebbe difficile di mettere d'accordo queste formolo col modo di ottenere le sostanze, quindi conviene accettare per ora le formolo di Auwers e di Meyer aspettando che studi ulteriori portino luce sulla questione.

Tutte queste diossime possono mediante ossidazione operata col prussiato rosso in soluzione alcalina, ripristinare i perossidi.

Così anche le due diossime dell' isometileugenolo possono ritornare al perossido col mezzo di tale ossidazione. Si nota però una lieve differenza nel modo di comportarsi con questo reagente. I perossidi per l' azione del prussiato sulle diossime dell' isafrolo e dell' anetolo sono bianchissimi, mentre sono sempre gialli quelli ottenuti direttamente per azione dell'acido nitroso sulle rispettive sostanze. Nel mio caso invece anche il perossido ottenuto per ossidazione è giallo. Si sa però benissimo che questa colorazione non ha alcuna influenza sui risultati delle analisi.

Perossido del diisonitrosoisometileugenolo

$$\begin{array}{ccc} (CH_3O)_2-C_6H_3-C & \text{——} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ N & & N \\ | & & | \\ O & \text{——} & O \end{array}$$

Il perossido del nitrosito dell'isometileugenolo, che è la sostanza

primitiva da cui si ricavano quasi tutte le successive, venne già preparato da Angeli ([1]) seguendo il metodo ordinario di preparazione di tali composti.

Si sciolgono cioè 15 gr. d' isometileugenolo nel doppio del loro peso di acido acetico glaciale; si prepara una soluzione di circa 15 gr. di nitrito potassico nella quantità d'acqua appena necessaria per disciogliorlo tutto e con una pipetta si fa cadere goccia a goccia il nitrito nella soluzione acetica d' isometileugenolo, badando di tenere ben agitata la bevuta in cui si compie l' operazione. In principio il liquido assume una bella colorazione verde, poi questa passa al giallo e in ultimo la massa diviene più densa ed è colorata in bruno. Si osserva un notevolissimo sviluppo di calore in questa reazione. Allora si lascia in riposo per circa 24 ore in capo alle quali si trova nel fondo della bevuta una massa solida cristallina. Si aggiunge acqua, si filtra, si lava con acqua per portar via l'acido acetico e la sostanza inorganica, quindi si scioglie in alcool e si lascia cristallizzare. La sostanza è facilmente solubile nell'alcool specialmente nella prima cristallizzazione in causa delle impurità che contiene. Dopo due o tre cristallizzazioni si hanno le acque madri gialle, limpide e i cristalli sono piccoli, confusi, uniti in masse compatte, di colore giallo d'oro. Fondono a 118°.

La loro composizione centesimale corrisponde alla formola $C_{11}H_{12}N_2O_4$. Infatti:

I. 0,2519 gr. di sostanza dettero 0,5162 gr. di CO_2 e 0,1151 gr. di H_2O.

II. gr. 0,2071 di sostanza diedero cc. 20,6 d'azoto a 16° e 768^{mm}.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O_4$
	I.	II.	
C	55,88	—	55,93
H	5,07	—	5,08
N	—	11,86	11,93

L'acido solforico concentrato discioglie il perossido con colorazione rossa intensa che ben presto passa al bruno. Diluendo con

([1]) Gazz. chim. ital. t. XXII, parte II, 1892.

acqua ai ha un precipitato bianco giallastro di perossido inalterato. Il perossido è insolubile nella potassa.

Nitroderivato del perossido

$$\begin{array}{l} (CH_3O)_2 \,.\, C_6H_2(NO_2)\text{—}C\text{——}C\text{—}CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \qquad N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\; | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\text{——}O \end{array}$$

Il perossido dell'isometileugenolo a somiglianza dei perossidi dell' anetolo e dell' isafrolo è in grado di dare un nitroderivato. Si compì tale operazione versando per piccole porzioni 1 gr. di perossido ridotto in polvere in una bevutina contenente circa gr. 10 di acido nitrico di densità 1,45 (77 $^0/_0$ di acido) c si raffreddò la bevuta per evitare la distruzione della sostanza.

Il perossido si scioglie facilmente nell'acido e ottenuta la soluzione, venne versata nell' acqua, ottenendosi così un abbondante precipitato giallo chiaro. Questo fu filtrato, lavato con acqua e fatto cristallizzaro dall' alcool bollente, in cui non è però molto solubile.

Si ebbero cristallini aghiformi di colore giallo paglierino. In modo migliore riesce la cristallizzazione dal benzolo e operando con cura si hanno cristalli sottilissimi, simili alla seta, della lunghezza di qualche centimetro. Il punto di fusione del nitroderivato è vicino a 189^0.

L'analisi dimostra che è entrato nella molecola un solo residuo nitrico, in luogo d'un atomo d'idrogeno. Infatti eseguite le determinazioni su sostanza seccata nel vuoto si ebbero i dati seguenti:

I. 0,1687 gr. di sostanza diedero 0,2915 gr. di CO_2 e 0,0625 gr. di H_2O.

II. gr. 0,1503 di sostanza diedero 19,4 cc. d' azoto a 9^0,3 e mm. 747,4 di pressione.

Per 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{11}N_3O_6$
	I.	II.	
C	47,13	—	46,97
H	4,11	—	3,91
N	—	15,23	14,93

Il nitroderivato si discioglie in acido solforico concentrato colorandolo appena in giallo.

Bromoderivato del perossido

$$
\begin{array}{l}
(CH_3O)_2 . C_6H_2Br-C\text{——}C-CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\
\qquad\qquad\qquad\quad N \qquad N \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad O\text{——}O
\end{array}
$$

Anche il bromo agisce sul perossido dell'isometileugenolo dando un prodotto di sostituzione. Per ottenere tale prodotto, vennero disciolti gr. 1,7 di perossido nell'acido acetico glaciale a ciò sufficiente, poi vennero aggiunti alla soluzione gr. 2 di bromo, addizionato anch'esso d'un po' d'acido acetico glaciale e si tenne la miscela per alcuni minuti a bagnomaria alla temperatura di circa 70° allo scopo di favorire la reazione. Si versò quindi tale mescolanza in acqua satura d'anidride solforosa per togliere l'eccesso di bromo e si ebbe una sostanza insolubile, bianchissima. Questa venne separata dal liquido, lavata e fatta cristallizzare dall'alcool in cui è abbastanza solubile. Si ottengono così numerosi cristallini incolori, i quali dopo ripetute cristallizzazioni fondono a circa 133°.

La sostanza è un monobromoderivato, come risulta dalle analisi seguenti:

I. gr. 0,1897 di sostanza diedero gr. 0,2894 di CO_2 e gr. 0,0670 di H_2O.

II. gr. 0,2395 di sostanza svilupparono 18,5 cc. d'azoto misurati a 11°,2 e 761,2 mm. di pressione.

III. gr. 0,4017 di bromoderivato diedero gr. 0,2410 di AgBr.

Per 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_{11}H_{11}N_2O_4Br$
	I.	II.	III.	
C	41,61	—	—	41,90
H	3,93	—	—	3,49
N	—	9,21	—	8,88
Br	—	—	25,53	25,39

Il bromoderivato è solubile in acido solforico concentrato con

colorazione gialla, che per aggiunta di una goccia di soluzione di bicromato potassico passa al rosso-sangue, poi al bruno.

Azione della potassa alcoolica sul perossido

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NOH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\
(OCH_3)_2 \,.\, C_6H_5-C-C-CH_2 \\
\qquad\qquad\qquad\quad\; \| \qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad N-\!\!-\!\!-O
\end{array}
$$

Angeli trovò che il perossido dell'isosafrolo trattato con soluzione alcoolica di potassa subisce una trasformazione e dà un corpo che è isomero al perossido stesso. Un fatto perfettamente analogo avviene quando si tratti il perossido dell'isometileugenolo con potassa alcoolica. Gr. 3 di perossido vennero sciolti nell'alcool e vi si aggiunse una soluzione alcoolica concentrata di potassa caustica, poi si riscaldò leggermente per circa cinque minuti. La soluzione da gialla diventa rossastra e allora si versa nell' acqua. È quasi del tutto solubile in essa.

Separate le impurità alla pompa e raccolto il liquido filtrato, questo venne acidificato con acido acetico. Tosto si ebbe un precipitato di una sostanza gialla, che fu filtrata, lavata con acqua e posta nel vuoto a disseccare per impedire alterazioni. Fu fatta cristallizzare dall'etere acetico in cui è solubilissima, e così si ebbero dei mammelloncini formati da piccolissimi cristalli giallastri, poscia per l'analisi venne cristallizzata parecchie volte dal benzolo e si ebbe bianca, ma diventa rosea col tempo per spontanea decomposizione. Fonde a 171-172^0 e si decompone sviluppando vapori rossi.

I risultati dell'analisi sono i seguenti:

I. gr. 0,1714 di sostanza diedero gr. 0,3496 di CO_2 e gr. 0,0811 di H_2O.

II. gr. 0,2017 di sostanza svolsero 20,4 cc. d'azoto a 12^0 e 773,4^{mm}. di pressione

Per 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O_4$
	I.	II.	
C	55,63	—	55,93
H	5,25	—	5,08
N	—	12,24	11,93

Il perossido è insolubile in soluzione acquosa di potassa; questo isomero è invece molto solubile.

Acetilderivato dell'isomero del perossido.

Conformemente alla formola attribuita all'isomero del perossido, esso deve dare un acetilderivato e precisamente un monoacetilderivato contenendo solo un ossidrile.

Allo scopo di preparare tale derivato acetilieo, 1 gr. di sostanza venne disciolta nell'anidride acetica necessaria e si riscaldò la bevuta a bagnomaria non molto a lungo nè a temperatura troppo elevata. Poi venne tolto l'eccesso di anidride acetica mediante una soluzione di carbonato sodico e si osservò che si separava un olio rossastro, denso, il quale man mauo andò solidificandosi, rapprendendosi in tante piccole masse bianco-rossastre, mentre il liquido mandava acuto odore di nitrili. La sostanza solida venne separata, lavata con acqua, indi con poco alcool, poscia fu cristallizzata dall' acetone sciogliendola in esso senza far bollire per tema di decomposizione. Cristallizza in aghetti bianchi fusibili intorno a 115°.

Di questa sostanza venne fatta una determinazione d'azoto.

Gr. 0,2172 di sostanza svolsero 18,4 cc. d'azoto a 11° e 764,2 mm. di pressione.

Per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}N_2O_4 . COCH_3$
N	10,28	10,07

PRODOTTI DI RIDUZIONE DEL PEROSSIDO.

1° *Riduzione con stagno e acido cloridrico.*

Composto furazanico

```
(CH3O)2 . C6H3—C——C—CH3
               ||   ||
               N    N
                \  /
                 O
```

Il perossido dell' isometileugenolo precisamente come gli altri perossidi dell'isosafrolo e dell'anetolo, dà un prodotto di riduzione coll'idrogeno nascente svolto dallo stagno e dall'acico cloridrico.

La riduzione venne effettuata nel modo seguente. Si presero gr. 3,5 di perossido ridotto in polvere e si sospesero in acido cloridrico concentrato, essendo in esso insolubile. Poi man mano si versarono nella bevuta dei granuli di stagno e si riscaldò lentamente per lo spazio di circa due ore, affinchè la riduzione fosse il più possibile completa. Si osserva che dopo un certo tempo si ha nella bevuta una sostanza fusa, oleosa, densa e biancastra. Allungando con molt'acqua e lasciando solidificare la massa, questa diviene bianca e si può separare dal liquido. Allora si scioglie in alcool e si aggiunge una soluzione alcoolica concentrata di potassa, la quale ha per iscopo di trasformare il perossido, che eventualmente fosse rimasto inalterato, nella modificazione precedentemente descritta, solubile nell'acqua alcalina.

Si precipita allora con molt'acqua, si filtra e si fa cristallizzare. Io scelsi come solvente l'alcool acquoso essendo la sostanza solubilissima nell' alcool assoluto. I cristalli sono bastoncini incolori; comunissimi i geminati, speso anche si ottengono delle stelle a sei raggi. Il loro punto di fusione è vicino a 75°. Questo composto è stabilissimo; si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione ametista.

Le analisi conducono alla formola $C_{11}H_{12}N_2O_3$.

I. gr. 0,1881 di sostanza diedero gr. 0,0932 di H_2O e gr. 0,4153 di CO_2.

II. gr. 0,1713 di sostanza diedero a 9° e 763,8 mm., 18,5 cc. di azoto.

Per 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O_3$
	I.	II.	
C	60,21	—	60,00
H	5,50	—	5,45
N	—	13,04	12,73

2° *Riduzione con zinco e acido acetico.*

α-diossima

$$\begin{array}{l} (CH_3O)_2-C_6H_3-C\text{————}C-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad\; \| \\ \qquad\qquad\qquad NOH \quad HON \end{array}$$

L'elegante riduzione operata da Angeli collo zinco e la quantità

calcolata di acido acetico sul perossido dell'isosafrolo si applica con uguale successo al perossido dell'isometileugenolo.

Si presero esattamente 3 gr. di perossido e si sciolsero in circa 40 cc. d'alcool. Poi si pesarono accuratamente gr. 1,53 (quantità calcolata) d'acido acetico glaciale e si diluirono con circa il doppio del loro volume d'alcool. Nella soluzione del perossido ancora calda, si versarono 5 gr. di zinco in polvere, quindi mediante una pipetta si fece cadere goccia a goccia l'acido acetico. Si tiene agitato il liquido e apparentemente non si osserva alcun fenomeno. Operando con cautela non si svolge affatto idrogeno. Si filtra allora il liquido ancora tiepido alla pompa per separarlo dall'eccesso di zinco, indi si concentra il liquido alcoolico facendolo evaporare a bagnomaria in una capsula di vetro. Però è molto più conveniente distillare l'alcool nel vuoto poichè così non si ha timore che una temperatura troppo elevata resinifichi la sostanza, come talora accade nell'evaporazione.

Quando il liquido è ridotto a un po' meno della metà si aggiunge un po' d'alcool acidulato con acido cloridrico per disciogliere l'ossido di zinco che fosse passato in soluzione e che si fosse separato in fiocchi nella concentrazione. Si continua a concentrare, trattando il liquido con un po' d'acqua acidulata con qualche goccia d'acido cloridrico, poi vi si versa acqua pura. Lasciando allora in riposo per un po' di tempo, si separa sulle pareti e sul fondo della capsula una sostanza bianca, che viene filtrata, lavata con acqua e disseccata nel vuoto.

Per la purificazione si riesce nel miglior modo facendola prima cristallizzare dal benzolo il quale le leva le impurità maggiori, badando però di non insistere affatto nel farla bollire, perchè allora subisce una trasformazione riconoscibile all'elevarsi del punto di fusione dei cristalli che si separano, elevamento tanto più grande quanto più si protrasse l'ebollizione. Poi conviene sciogliera in etere acetico e precipitarla con etere di petrolio, ripetendo molte volte questa operazione. È utile astenersi dall'adoperare nero animale.

Il punto di fusione di questo prodotto è presso a 112^0. I cristalli ottenuti sono piccoli e mostrano delle facce rombiche. Bellissimi riescono i cristalli dall'alcool e di notevoli dimensioni. Sono assai rifrangenti, probabilmente trimetrici; all'aria sfioriscono rapidamente perdendo tutto il loro splendore.

Questa sostanza, come ho fatto prima notare, cristallizza con una molecola d'acqua, come la γ-diossima del benzile di Meyer.

Le analisi seguenti lo dimostrano. Questa prima combustione fu eseguita sopra sostanza seccata in un disseccatore, ma non posta nel vuoto.

Gr. 0,1824 di sostanza diedero gr. 0,3440 di CO_2 e gr. 0,1053 di H_2O.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}O_4N_2 + H_2O$
C	51,43	51,56
H	6,40	6,25

L'analisi che segue invece fu eseguita su sostanza, prima posta nel vuoto, poi riscaldata per un po' in una stufa a 100°, quindi rimessa nel vuoto fino a peso costante. Si ebbero i numeri seguenti:

Gr. 0,1792 di sostanza diedero gr. 0,3625 di CO_2 e gr. 0,0980 di H_2O.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}N_2O_4$
C	55,17	55,46
H	6,09	5,88

Derivato acetilico dell' α-diossima

$$(CH_3O)_2 . C_6H_3 . C_2N_2O_2 . (CO . CH_3)_2 . CH_3 .$$

Ottenni questo prodotto sciogliendo gr. 2 di α diossima nella quantità all' incirca doppia del suo peso di anidride acetica e riscaldai leggermente a bagnomaria finchè la soluzione fu completa.

Allontai allora l' eccesso di anidride mediante una soluzione di carbonato sodico, finchè non si ebbe più segno di reazione, e lasciai in riposo per qualche tempo la massa oleosa, quasi incolora, che si era separata. Facilmente questa si solidifica in una sostanza bianchissima, che venne filtrata, lavata con acqua e poi disseccata nel vuoto per toglierle tutta l' acqua che potrebbe decomporla. Tentai la cristallizzazione da parecchi solventi anidri, ma la sua grandissima solubilità in tutti, impedisce di ottenere buoni risul-

tati. Riuscii ad ottenere bei prismetti incolori sciogliendo il prodotto in etere acetico e precipitandolo lentamente a più riprese coll'etere di petrolio. I cristalli fondono a 98°.

Una combustione eseguita su sostanza seccata nel vuoto, diede i numeri seguenti:

Gr. 0,1850 di diacetato fornirono gr. 0,3776 di CO_2 e gr. 0,0958 di H_2O.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{18}N_2O_6$
C	55,68	55,90
H	5,78	5,59

Azione della potassa sul derivato acetilico dell' α-diossima.

Come ho già accennato il diacetato dell'ossima α-dell'isometileugenolo, per azione della potassa caustica non dà l'ossima, ma l'anidride di questa, ossia il prodotto furazanico già descritto.

Ecco il metodo d'operare che ho seguito. Prendevo alcuni grammi del derivato acetilico ridotti in polvere e li riscaldavo per breve tempo in una bevuta con soluzione di potassa caustica diluita. Si nota subito che il diacetato non si scioglie; elevando man mano la temperatura si ha un olio bianco, pesante, al fondo del vaso. Lasciando a sè quest'olio si solidifica, e allora si separa e si lava con acqua. La sostanza ottenuta è solubilissima in alcool, cristallizza nelle forme, che sono assai caratteristiche, del derivato furazanico sopradescritto e come esso fonde a 75°.

La sua identità è infine stabilita dalla seguente analisi:

Gr. 0,1751 di sostanza diedero gr. 0,3850 di CO_2 e gr. 0,0910 di H_2O.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O_3$
C	59,96	60,00
H	5,75	5,45

β-diossima

$$(CH_3O)_2 . C_6H_3-\underset{\underset{HON}{\|}}{C}-\underset{\underset{HON}{\|}}{C}-CH_3$$

L'α-diossima dell'isometileugenolo per azione del calore si tra-

sforma, analogamente alle altre diossime dell'isafrolo e dell'anetolo in una diossima isomera, più stabile, che chiamerò β-diossima.

Per avere questo composto, seguendo il metodo adoperato da Angeli per ottenere le corrispondenti sostanze, introducevo in un tubo da saggio, una quantità non molto grande (circa 2 gr.) di α-diossima, quindi lo riscaldavo in un bagno ad olio a una temperatura di poco superiore a 112°, punto di fusione di essa.

La trasformazione, non avviene subito, come colle diossime precitate, bisogna insistere per un tempo più lungo, cioè per qualche ora. Dopo questo tempo, si vede nel tubetto contenente da prima un liquido colorato sempre in rossastro, formarsi un nucleo cristallino e dopo pochi minuti tutta la massa diventa solida. Si leva allora dal bagno; si rompe il tubetto, oppure si leva la sostanza con etere acetico in cui è abbastanza solubile e si fa cristallizzare dall'etere acetico.

La nuova sostanza è in questo solvente meno solubile della α-diossima da cui si è partiti. Anche la sua solubilità nell' alcool è minore. Si hanno così dei cristallini bianchi, somigliantissimi ai cristalli dell' α-diossima. Eseguendo un punto di fusione si trova che fondono a 196° dopo ripetute purificazioni e si decompone tosto a questa temperatura.

Le analisi eseguite su sostanza tenuta nel vuoto fino a peso costante, conducono alla stessa formola dell'α-diossima, $C_{11}H_{14}N_2O_4$.

I. gr. 0,1842 di sostanza diedero gr. 0,3748 di CO_2 e gr. 0,0998 di H_2O.

II. gr. 0,1903 di sostanza svolsero 19 cc. d'azoto a 12° e 764,5 mm. di pressione.

Per 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{14}N_2O_4$
C	55,49	—	55,46
H	6,01	—	5,88
N	—	12,06	11,76

Derivato acetilico della β-diossima

$$(CH_3O)_2 . C_6H_3 . C_2N_2O_2 . (CO . CH_3)_x . CH_3 .$$

Per avere il derivato acetilico della diossima β, sciolsi 2 gr. di questa sostanza secca in due o tre volte il suo peso d' anidride

acetica, aiutando la soluzione con lieve riscaldamento; poi nel liquido freddo versai soluzione di carbonato sodico finchè fosse cessato lo svolgimento di anidride carbonica. La sostanza oleosa separatasi, si solidifica prontamente. Dopo lavaggio con acqua e dopo averla seccata nel vuoto la feci cristallizzare dall'etere anidro in cui non è molto solubile. Si hanno cristallini bianchi che fondono a 105°.

I numeri ottenuti dalle analisi concordano con quelli calcolati per il diacetato della diossima.

Gr. 0,1742 di sostanza diedero gr. 0,3582 di CO_2 e gr. 0,0916 di H_2O.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{18}N_2O_6$
C	56,07	55,90
H	5,84	5,59

Azione della potassa sul derivato acetilico della β-diossima.

A differenza del derivato acetilico dell'α-diossima che trattato colla potassa dà il composto furazanico come ho detto di sopra, il derivato acetilico della β-diossima, sottoposto allo stesso trattamento ridà la β-diossima.

Alcuni grammi di acetato della β-diossima precedentemente polverizzati vennero posti in una bevuta con soluzione allungata di idrato potassico e si riscaldò la bevuta. In breve tutto il diacetato è disciolto. Allora un saggio del liquido acidificato con acido solforico diluito dà un precipitato bianco, ma per evitare una possibile azione d'un acido energico sulla sostanza, feci passare nella soluzione una corrente d'anidride carbonica la quale produce un abbondante precipitato bianco, cristallino.

Raccolsi su un filtro il precipitato, lo lavai con acqua, quindi lo misi nel vuoto, infine lo feci cristallizzare da etere acetico. La sua solubilità, i suoi caratteri cristallini e il suo punto di fusione vicino a 196° mostrano che la sostanza ottenuta è l'ossima β da cui si era partiti.

La combustione seguente prova tale fatto:

Gr. 0,1814 di sostanza dettero gr. 0,3685 di CO_2 e gr. 0,1004 di H_2O.

Per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}N_2O_4$
C	55,40	55,46
H	6,14	5,88

Ossidazione delle due diossime.

Come tutte le diossime α e β studiate da Angeli e da Boeris, mediante una soluzione alcalina di ferricianuro potassico, ridanno il perossido rispettivo, così anche le due diossime dell'isometileugenolo perdono due atomi d'idrogeno e ricostituiscono il perossido.

Presi all'incirca due grammi di ciascuna delle due ossime e li sciolsi separatamente in una soluzione diluita di idrato potassico. Poi mediante una pipetta, feci cadere goccia a goccia una soluzione di prussiato rosso non molto concentrata e resa alcalina coll'aggiunta di poca potassa, nelle bevute contenenti le soluzioni delle diossime. Fin dalla prima goccia si ha un precipitato giallastro che va man mano aumentando e depositandosi sulle pareti della bevuta. Quando si giudica che l'ossidazione sia terminata, si lascia in riposo perchè tutta la sostanza si depositi. Poscia si filtra, si lava con acqua, si scioglie in alcool e si fa cristallizzare.

Tanto l'α-diossima che la β-diossima danno lo stesso prodotto, giallo chiaro, che fonde a 118° come il perossido dell'isometileugenolo e che ha tutti i caratteri esterni di questo composto.

Le combustioni seguenti provano che realmente il prodotto è il perossido, e che è identico nei due casi.

1° Sostanza ottenuta per ossidazione dell'α-diossima.

Gr. 0,1834 di sostanza fornirono gr. 0,3766 di CO_2 e gr. 0,0864 di H_2O.

Per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O_4$
C	56,00	55,93
H	5,23	5,08

2° Sostanza ottenuta per ossidazione della β-diossima.

Gr. 0,1751 di sostanza diedero gr. 0,3572 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}N_2O_4$
C	56,63	55,93
H	5,13	5,08

Nitrosito dell'isometileugenolo

$$
\begin{array}{l}
(CH_3O)_2 \,.\, C_6H_3-\underset{\displaystyle |}{CH}-\!\!-\!\!-\underset{\displaystyle |}{CH}-CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\quad N-O-N \\
\qquad\qquad\qquad\quad\ | \qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad O-\!\!-\!\!-\!\!-O
\end{array}
$$

Si sa che i perossidi di Angeli si possono considerare come derivati dei nitrositi per perdita di una molecola d'acqua.

Preparai il nitrosito d'isometileugenolo sciogliendo questa sostanza in etere di petrolio e versando tale liquido su nna soluzione di media concentrazione di nitrito sodico.

Aggiungendo poche goccie per volta di acido solforico diluito, si svolge N_2O_3 il quale agendo sull'isometileugenolo forma prima una pellicola che sembra separare i duo strati etereo ed acquoso. Man mano questa pellicola va aumentando e in ultimo si ha uno strato intermedio gialliccio tra la resina e un olio denso. Per tutto il tempo della reazione è conveniente tenere la bevuta in cui avviene, nell'acqua fredda. Si decantano allora con attenzione i liquidi etereo ed acquoso, e si aggiunge appena un po' d'alcool e d'etere nella bevuta. Aiutando la soluzione con una bacchetta di vetro la parte resinosa si scioglie e col riposo si deposita una polvere biancastra. Si filtra, e sul filtro stesso si lava con acqua per togliere le sostanze minerali che potrebbero inquinarla, poi con alcune goccie d'alcool, infine con etere per portar via ogni traccia di resina. La sostanza, se l'operazione è stata ben condotta è bianchissima, ed è quasi insolubile a freddo nei solventi citati. Si pone subito nel vuoto ed appena secca è opportuno, volendo, farne l'analisi, perchè facilmente si decompone. Fonde a 107^0 e svolge vapori rossi. La sua formola è $(CH_3O)_2 \,.\, C_6H_3 \,.\, C_3H_5 \,.\, N_2O_3$. Infatti: Gr. 0,1811 di sostanza danno gr. 0,3426 di CO_2 e gr. 0,0922 di H_2O.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}N_2O_5$
C	51,59	51,96
H	5,65	5,51

Il quantitativo di carbonio trovato un po' inferiore alla media delle analisi è spiegato dal fatto che la sostanza non si è potuta ulteriormente purificare. Infatti quando si tenta di cristallizzare la sostanza, essa si decompone. Ho detto che nell' alcool è poco solubile; però riscaldando a lungo con alcool, finisce col disciogliersi, distillando però l' eccesso d' alcool si ottiene una sostanza gialla, impigliata in molta resina. Cristallizzando alcune volte, la sostanza rimane sempre gialla, ha per abito cristallino l'aspetto del perossido dell'isometileugenolo, e fonde come esso a 118°. Nessun dubbio v'ha che sia realmente il perossido, poichè anche il nitrosito dell'isafrolo per ebollizione con alcool dà il corrispondente perossido; non posso però presentare un'analisi perchè la scarsità del prodotto ottenuto me lo ha impedito.

Come si vede, l'isometileugenolo ha un comportamento rispetto all'acido nitroso completamente simile a quello dell' isafrolo, dell' isapiolo e dell' anetolo, come era da aspettarsi confrontando la formola di questi corpi.

Bologna, aprile 1894.

Dell'etere nitroso furfurilico e di altri nitriti alcoolici;

nota di GIACOMO BERTONI.

(*Giunta il 21 maggio 1894*).

In altre note, ho esposto un metodo per ottenere alcun inuovi eteri nitrosi [1], che venne riconosciuto di qualche interesse per il fatto

[1] Rendiconti del R, Istituto Lombardo. Serie II, Vol. XVIII, pagine 586, 823, 999.

che servì a correggere errori fino allora trascorsi su *tutti* i trattati di chimica (1). Incoraggiato da quei risultati ho ora cercato di estendere detto metodo alla preparazione di altri eteri nitrosi che (per derivare da alcool, complessi ed alterabilissimi dagli acidi minerali già in soluzioni acquose, lo sono *a fortiori* ancor più in presenza di acido nitroso) sembrava non fossero preparabili.

Essendo riuscito a superare le difficoltà che si frapponevano a questo intento, mi pregio di riferire qui brevemente i risultati raggiunti.

I. *Etere nitroso furfurilico.*

La straordinaria facilità colla quale i composti della serie furfurica si alterano per il contatto cogli acidi minerali anche se diluiti ed alla temperatura ordinaria, è stato certamente un ostacolo forte per la preparazione del nitrito furfurilico dall' alcool corrispondente. Avendo a mia disposizione una discreta quantità di questo alcool (destinato ad alcune ricerche sulla sua azione fisiologica) mi parve meritasse la pena di affrontare la sua trasformazione nell'etere nitroso furfurilico, anche perchè essendo essa *a priori* molto scabrosa ne derivava che ottenendo questo nitrito si apriva facile la via per avere poi altri termini di questa serie di composti. Il processo seguito è quello di eterificazione per doppia decomposizione che chiamai a freddo o didattico (2).

A 25 gr. di alcool furfurilico puro, bollente a 167-169°, versai in varie riprese, gr. 18 di trinitrito di glicerina, puro, secco, di recente liberato dall' eccesso di vapori nitrosi per mezzo di una corrente di aria. Il miscuglio si fa a temperatura bassa tenendo il matraccino immerso in miscela frigorifera di ghiaccio e sale, agitando dolcemente per favorire la reazione che del resto è istantanea. Si opera con tali cautele per impedire locali elevazioni di temperatura che altererebbero la reazione. Subito dopo compiuto il miscuglio, buttasi il liquido, contenuto nel matraccio, in acqua e ghiaccio pesto, agitando vivamente.

(1) Gazzetta ufficiale del Regno, 5 settembre 1888, n. 210, p. 4665.

(2) G. Bertoni, "Neue Thatsachen über die Aetherbildung durch doppelte Umsetzung (Vorlesungsversuche)". Berliner Berichte, 1889, XIX, 822, R.

Dopo alcuni minuti di riposo scorgesi sul fondo del vaso un liquido oleoso, pesante, che raccolto e trattato con soluzioni acquose alcaline diluitissime, indi lavato con acqua, separato ed essiccato su nitrato di calcio, fornì circa gr. 20 di prodotto, che è il nitrito furfurilico cercato.

L'etere nitroso dell'alcool furfurilico appena preparato è un liquido mobile, di odore non ingrato e debolmente colorato in giallo. È assai instabile, a poco a poco si altera anche so mantenuto in miscela frigorifera. All'ordinaria temperatura questa alterazione è assai più rapida; in poche ore dopo la preparazione si imbruna, poi s'intorbida e finisce da un giorno all'altro a trasformarsi interamente in una massa vischiosa. Il nitrito furfurilico è pressochè insolubile nell'acqua, facilmente invece nell'etere, cloroformio, glicerina; quest' ultima, se è in eccesso, impedisce all' etere nitroso furfurilico di riprecipitare allorchè si diluisce con acqua la soluzione glicerica del nitrito.

L'acido acetico lo discioglie in ogui proporzione a freddo scomponendolo in breve tempo. L'alcool metilico in quantità equimolecolari col nitrito produce un'istantanea eterificazione per doppia decomposizione. Si sviluppa cioè l'etere nitroso metilico gassoso nel mentre che rigenerasi l'alcool furfurilico. Lo stesso fenomeno, ma meno evidente in apparenza, avviene coll'alcool etilico (¹).

Gli acidi minerali lo alterano sull' istante e profondamente con separazione di una massa carboniosa. La potassa caustica in soluzione acquosa lo saponifica col tempo a freddo, più presto a caldo con una parziale resinificazione del nitrito. Analogamente si comporta l'ammoniaca acquosa. Diversamente è il comportamento cogli alcali in soluzione concentrata e cioè la saponificazione è rapida massime a caldo ed accompagnata da pronta resinificazione. L'acido solfidrico ed il solfuro ammonico lo distruggono con separazione di zolfo.

Scaldato a 100⁰ il nitrito furfurilico non sombra subire in prin-

(¹) Se il nitrito furfurilico è preparato da qualche ora, od incompleta fu la reazione, o contiene eccesso di vapori nitrosi, l'alcool rigenerato, dopo la metatesi, diluito con acqua lascia depositare del furfurolo anzichè disciogliersi completamente. È nota la tendenza dei vapori nitrosi ad ossidare gli alcool formando le aldeidi prima, indi prodotti più ossigenati (acidi, ecc.).

cipio alcuna alterazione, ma ben presto si colora in bruno; elevando la temperatura si osserva che a 126-127° entra in ebollizione [167—50=127°] (1), nello stesso tempo si altera profondamente, tantochè appena comincia a bollire avviene una reazione vivissima nella storta con distruzione del composto ed abbondante residuo di carbone.

Peso specifico 1,165 a 11° C.

Per l'identificazione del composto non ho potuto nè eseguire l'analisi elementare nè la determinazione volumetrica dell'ossido nitrico a motivo della profonda e violenta alterazione che il nitrito furfurilico subisce in contatto cogli acidi minerali. Così pure il suo peso specifico è approssimativo inquantochè fu determinato stabilendo prima la densità, mediante la bilancietta di Mohr, di alcune soluzioni di cloruro calcico a diverse concentrazioni, indi facendo pervenire in seno a queste soluzioni una goccia di etere nitroso furfurilico. Allorchè si scorse che questa rimaneva quasi immobile, non tendeva cioè a salire nè a discendere, si notò la temperatura, la densità della soluzione di cloruro calcico, ed il numero trovato si ritenne per il peso specifico del nitrito furfurilico.

Il perfetto eterificarsi dell'alcool metilico per doppia decomposizione in contatto del nitrito furfurilico, i suoi caratteri generali di vero etere nitroso, il ridursi che esso fa con deposito di solfo quando si tratta coi solfuri alcalini e coll'acido solfidrico, autorizzano a ritenere giusta la diagnosi, che realmente si tratta dell'etere nitroso furfurilico e come tale a questo nuovo etere spetta la formola:

```
CH—CH
‖   |\
‖   | O   .
‖   |/
CH—C—CH² . ONO
```

Coll' egual processo di eterificazione per metatesi ho preparato altri sei eteri nitrosi, pure instabilissimi ma d'interesse scientifico

(1) G. Bertoni, Archives des sciences physiques et naturelles. Génève, janvier, 1886, pag. 27-49.

assai minore di quello testè descritto, tantochè mi limito ad accennarli indicando appena alcune delle loro proprietà più caratteristiche.

II. *Etere nitroso dell' α-butilenglicole*

$$\begin{array}{l} CH^3 \quad CH^3 \\ \quad \diagdown \;\; \diagup \\ \quad\; C-ONO \\ \quad\; | \\ \quad\; CH^2 \,.\, O \,.\, NO \end{array}$$

È come il nitrito dell' etilenglicole (1) alterabilissimo alla luce diretta ed i suoi vapori producono facilmente rossore al volto e cefalea; ha sapore fresco in principio poi bruciante. L' acqua lo scompone presto, gli acidi del pari con sviluppo di NO e parziale carbonizzazione. Bolle verso 128° con sviluppo di abbondanti vapori rutilanti e rumorosa scomposizione. Peso specifico 1,092 a 0°. Coll'alcool metilico si rigenera il glicole.

III. *Acetonitrito etilenico*

$$\begin{array}{l} CH^2 \,.\, COO \,.\, CH^2 \\ | \\ CH^2 \,.\, ONO \end{array}$$

Possiede un grato odore etereo, in contatto dell' acqua svolge incessantemente NO. Entra in ebollizione verso 130°. Non si può conservare puro.

IV. *Etere nitroso della monocloridrina etilenica*

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2ONO \end{array}$$

Dotato d'odore disaggradevole penetrante, svolge continuamente cloro ed NO. Verso 117° comincia a bollire per distruggersi totalmente se si procede nella distillazione.

(1) G. Bertoni, "I veri eteri nitrosi dell'alcool etilenico", ecc.... — Annali di chimica e di farmacologia, Guareschi-Albertoni, 1885, II.

V. *Etere nitroso della dicloridrina*

$$
\begin{array}{l}
CH^2 . Cl \\
| \\
CH . Cl \\
| \\
CH^2 . O . NO
\end{array}
$$

Ha caratteri simili al precedente; per quanto depurato e secco svolge sempre cloro ed NO. Con alcool metilico rigenerasi nettamente la dicloridrina. Bolle tra 155 e 160° con scomposizione.

IV. *Etere nitroso del cloralio*

$$
\begin{array}{l}
CCl^3 \\
| \\
\overset{H}{C} \begin{array}{l} \diagup ONO \\ \diagdown ONO \end{array}
\end{array}
$$

Olio pesante instabilissimo anche se conservato su nitrato di calcio ed in ambienti freschi. Comincia a bollire verso 70° con produzione abbondante di vapori rutilanti ed a 75° la sua alterazione è totale.

VII. *Etere nitroso cetilico*

$$C^{16}H^{33} . O . NO.$$

Solido d'inverno, liquido verso 20°, discretamente stabile, assai solubile a freddo nel solfuro di carbonio ed è mediante ripetuti trattamenti con questo solvente che si potè separare dall'etale non eterificato. A 190-200° scomponesi d'un tratto con sviluppo di NO in abbondanza. Nel distillato non si trovano tracce di nitrito cetilico ma solo prodotti di ossidazione dell'etale. Più che una scomposizione è una deflagrazione.

Laboratorio di chimica generale e tecnologica della R. Accademia navale.
Livorno, marzo 1894.

Alcune cause di errore neil'analisi idrotimetrica (metodo di Boutron e Boudet) e modo di evitarle;

di A. BOMBOLETTI.

(*Giunta il 29 maggio 1894*).

Si sa che l'analisi idrotimetrica ha un valore molto relativo, e che quindi non possiamo riprometterci da essa quei resultati che si ottengono colle determinazioni dirette fatte per pesata. Tuttavia, se eseguita con molta cura, anche questo saggio ha un certo valore, senza dire che esso si raccomanda specialmente per la semplicità e per la sua notevole importanza industriale.

In generale però, quando si fa il saggio idrotimetrico, non si dà grande importanza al grado di concentrazione che ha l' acqua da analizzare, mentre questa condizione, come vedremo, ha non poca importanza sull'esito dell'analisi. Gli stessi autori dell'analisi idrotimetrica, Boutron e Boudet, fanno solo osservare che l'acqua non è propria, per una determinazione idrotimetrica se dà un grado superiore a 30^0 [1].

Per questo essi ebbero cura di dividere la boccetta in quattro parti di 10 cc. ognuna, per dar modo di portare l' acqua alla diluizione voluta, mercè l'aggiunta di acqua distillata.

Il grado massimo di 30, da essi stabilito è però troppo vago, perchè, come ho avuto occasione di osservare, si hanno resultati erronei anche se il grado è inferiore a 30^0. Senza contare ancora che Boutron e Boudet fissano soltanto un limite massimo per la esattezza analitica, e non si occupano di stabilirne uno minimo, per un grado cioè più basso del normale (22). Eppure, anche nel caso di un' acqua troppo diluita, il resultato che si ottiene non è conforme al vero.

Il Prof. Sestini nel suo pregiato lavoro *Saggio di analisi volumetrica* [2] consiglia, quando l'acqua è molto ricca di sali terrosi,

(1) *Hydrotimétrie.* Nouvelle méthode pour determiner les proportions des matières minérales en dissolution dans les eaux de sources et de rivières par M. M. Boutron et F. Boudet, 4^{me} édition, Paris G. Masson éditeur, pag. 33-34.

(2) Saggio di analisi volumetrica compilato da F. Sestini, Firenze, M. Cellini e C.

e quindi il grado idrotimetrico elevato, di operare non già su 40 cc., ma su 20 cc. soltanto, cui vengano aggiunti 20 cc. di acqua distillata, e moltiplicare naturalmente per 2 il grado idrotimetrico trovato. Or bene, il consiglio del Prof. Sestini, per quanto buono in molti casi, in altri, come vedremo, non giova.

Lo stesso Sestini in un suo articolo sulla durezza delle acque potabili ([1]) avverte che *se la soluzione di sapone preparata secondo la formola di Boutron e Boudet è molto concentrata, e massime se si sperimenta con acque molto diluite, non permette, neppure a esperimentatore molto esercitato, di conseguire resultamenti concordanti.*

Il Selmi ([2]) nota che se l'acqua saggiata forma grumi abbondanti col liquido saponoso e se il suo grado è superiore a 25 o 30, si deve conchiudere che essa è troppo carica di sali di calco e di magnesia perchè possa essere analizzata tale e quale: allora consiglia di mescolarla con acqua distilla per modo da portarla a un grado idrotimetrico inferiore a 30 gradi.

Il prof. Mauro ([3]), dopo aver detto che le acque contenenti quantità considerevole di magnesia danno col liquido idrotimetrico resultati molto inferiori a quelli calcolati, soggiunge che si è tentato di scoprirne il motivo cominciando a studiare l'aziono isolata dei singoli acidi grassi del sapone sui sali di calcio e di magnesio.

Il Tiemann ([4]) osserva che l'acqua di sapone usata nell'idrometria non si comporta in modo eguale rispetto ai sali calcarei e magnesiaci adoperando volumi diversi dell'acqua in esame. E per confortare la sua asserzione cita questa esperienza. Egli prese una soluzione di cloruro di calcio della densità di 36^0, ne misurò 10 cc. che diluì sino a 40 cc. con acqua distillata. Ottenne col metodo di Boutron e Boudet un grado di crudezza di 36 $^3/_{10}$; mentre con 5 cc. della stessa soluzione calcare, operando in modo uniformo, ebbe 37 $^2/_{10}$.

([1]) V. Durezza delle acque potabili di F. Sestini nel Supplemento Annuale alla Enciclopedia di Chimica Scientifica e Industriale diretto dal dottor Icilio Gnareschi, Dispensa 8ª e 9ª, Anno 1884-85. pag. 304.

([2]) V. Enciclopedia di Chimica Scientifica ed Industrialo di F. Selmi, Vol. I, pag. 205-208. Articolo: " Idrotimetria ".

([3]) Analisi chimica delle acque potabili della città di Roma del prof. Mauro, pag. 58-59.

([4]) V. Complemento e supplemento alla Enciclopedia Chimica (op. cit.) di F. Selmi, Vol. I, pag. 206.

Nell'onciclopedia francese di A. Wurtz ([1]) si legge: *Il saggio idrotimetrico dell'acqua è certamente comodo e rapido per giudicare le acque buone per certi usi domestici o industriali, ma esso non offre nessuna seria garanzia specialmente se l'acqua è molto ricca di sali magnesiaci.*

Il Guichard, parlando della purificazione delle acque ([2]), e dei saggi idrotimetrici fatti su di esse, dice che vi sono molti casi nei quali queste determinazioni non hanno il valore che ci si suole attribuire.

A chi si occupa di analisi volumetrica non può essere sfuggito questo fatto, che cioè i resultati analitici sono tanto più esatti quanto più essi si avvicinano al titolo delle soluzioni adoperate. E infatti questo si avvera in modo costante nella determinazione del grado idrotimetrico nelle acque. Io ho potuto constatare, con una numerosa serie di esperienze, che se il grado idrotimetrico dato da un'acqua si allontana in modo sensibile, tanto in più che in meno, da 22, ossia dal normale, il resultato avuto è erroneo. Inoltre quando il grado ottenuto è molto al di sopra di 22, il grado reale è sempre superiore a quello trovato; viceversa, se il grado è al di sotto di 22, quello trovato sperimentalmente è sempre superiore al reale. Quando invece il grado avuto è vicino al 22, il resultato è esatto.

Ciò posto, allorchè si abbia liquido molto concentrato, sarà buona pratica, se si vuole che il responso dell'analisi idrotimetrica sia attendibile, di diluirlo con acqua in modo da ottenere un grado idrotimetrico compreso presso a poco fra 20 e 23°.

Così, a seconda dei casi, si potrà diluire opportunamente l'acqua da analizzare, tenendo conto s'intende dell'acqua distillata aggiuta fino ad ottenere un grado idrotimetrico prossimo al 22; poi riportare, con un semplicissimo calcolo il grado ottenuto al grado vero.

Qualora, per lo contrario, l'acqua in esamo fosse povera di sali terrosi, e per conseguenza si avesse un grado idrotimetrico basso, si potrà anche in questo caso evitare la possibilità d'errore accennata, come vedemmo tanto giustamente dal Sestini, e ottenere,

([1]) Dictionnaire de Chimie par Ad. Wurtz Tome I, Deuxième partie, C. G., pag. 1211.

([2]) Journal de Pharm. et de Chimie, Sept. 1890, pag. 193-95.

colla soluzione di sapone della formola francese, un buon resultato. Basterà per raggiungere lo scopo fare delle prove di confronto, allungando la soluzione normale di cloruro di calcio per modo che questa dia un grado idrotimetrico molto prossimo a quello dell'acqua analizzata.

Calcolando poi il titolo di questo liquido di prova (della soluzione cioè di cloruro di calcio diluita) si ricaveranno gli estremi per dedurre la materia terrosa contenuta nell'acqua in esame.

Un esempio chiarirà meglio l' idea. Se un' acqua dà all' idroti metro gradi 11,5 non si può dire che questo sia il grado idrotimetro vero, che cioè la quantità di materie disciolte corrisponda a gradi 11,5 secondo le tavole di Boutron e Boudet. Invece, per avere una cifra che possa corrispondere ai dati delle tavole bisognerà diluire il liquido di prova (soluzione di cloruro di calcio) finchè si abbia un grado molto prossimo a quello dato dall'acqua; quindi, nel caso pratico da me fatto, vicino a $11^0,5$. Allora sempre proseguendo l' esempio, se il liquido di prova è normale, basterà diluirne con acqua distillata un determinato volume fino a portarlo a volume doppio, e poi si saggerà questo colla soluzione normale di sapone: si troverà che non dà 11 gradi (cioè la metà di 22^0) come si potrebbe supporre ma bensì 13 gradi, come io ho potuto verificare. Il che vuol dire che con questo grado di diluizione i 13 gradi trovati corrispondono a 11 gradi idrotimetrici. Volendo ora conoscere il grado idrotimetrico vero dell'acqua che si analizza (per la quale il resultato sperimentale sarebbe gradi 11,5) si farà la proporzione:

$$13 : 11 :: 11,5 :: X$$

Da cui:

$$x = \frac{11,5 \times 11}{13}$$

$$x = 9,7.$$

Quindi diremo che il grado idrotimetrico vero dell' acqua analizzata è 9,7 invece di 11,5, come fu trovato sperimentalmente. Il Neugebauer, che ha fatto un lavoro molto accurato sull'argomento [1]

[1] L. Neugebauer, " Un contributo alla determinazione della durezza delle acque colla soluzione di sapone ". Zeit. f. anal. Chem. 1890 XXIX, pag. 399-401.

avendo trovato, come già osservò il Tiemann, che sul grado idrotimetrico influisce anche il rapporto fra i sali di calcio e di magnesio, per avere il valore vero del grado non solo ha confrontato con soluzioni di prova di grado idrotimetrico prossimo a quello dell' acqua esaminata, ma ha eziandio procurato che la soluzioae di prova contenesse sali di calcio e di magnesio nel rapporto stesso dell' acqua in esame. Ma qui è il caso di dimandarsi : Conviene spingere tanto oltre le cure per le operazioni idrotimetriche quando poi il resultato è sempre approssimativo ? O allora non è meglio, in tal caso, ricorrere al processo ordinario di analisi chimica ?

Sui metodi dell' analisi indiretta;

osservazioni di UGO SCHIFF.

(*Giunta il 3 giugno 1894*).

La forma della analisi indiretta, esposta nella maggior parte dei trattati d'analisi, si riferisce ad un peso conosciuto di un miscuglio di due sali dello stesso acido, in cui quest'ultimo viene dosato coi soliti metodi analitici. Dalla quantità totale del costituente acido comune e da quella del miscuglio originale, si calcola poi la quantità di ognuno dei sali.

In un lavoro di O. Forte sulla determinazione degli ossidi di calcio e di magnesio ([1]) l'autore trasforma in solfati un dato peso di miscuglio dei due ossidi. Conosciuta in questo modo la quantità del costituente acido comune, l'autore se ne serve come nel solito metodo dell'analisi indiretta ed egli si propone di applicare questo metodo anche ad altri metalli.

Da esperienze da molti anni raccolte su forme simili di analisi indiretta, io so quanto essa è comoda ed esatta; essa può trovare applicazione vantaggiosa in limiti anche più estesi di quelli di cui si muove il metodo raccomandato da Forte. Per quei chimici che volessero servirsene, mi permetto di rimandare a pubblicazioni mie stampate negli Annali di Liebig (1858 Voi. **105**, pag. 219-240 e

([1]) Gazz. chim. 1894, I, p. 206.

Vol. 107, pag. 69-79), ove si trovano esposti studi sull' applicazione del metodo analitico indiretto, che si riferiscono a parecchi acidi minerali ed alle basi alcaline ed alcalino-terrose.

Sia G il peso conosciuto di due sali A e B, in cui si trova la quantità conosciuta P di un costituente acido comune. Se una parte di A rinchiude x ed una parte di B, y parti di acido, allora si arriva nel solito metodo di analisi indiretta alla equazione:

$$B = \frac{P - yG}{y - x}$$

da cui si calcola A per differenza. Ordinariamente si dosa P coi soliti metodi analitici, o anche per sintesi secondo la proposta di Forte; ma P può essere valutato anche per sostituzione, se, cioè, il costituente acido comune ai due sali primitivi può essere facilmente rimpiazzato da un altro costituente acido.

Sia t la differenza di peso prodotta dalla trasformazione in duo sali di un altro acido (p. e. carbonati in solfati), sia Q il valore stechiometrico in pesi atomici (p. e. $CO^3 = 60$) del costituente acido primitivo, e d la differenza stechiometrica (p. e. $SO^4 - CO^3 = 36$) prodotta dalla trasformazione, allora noi avremo la relazione:

$$P : t = Q : d$$

perciò

$$P = \frac{Qt}{d}$$

Questo valore deve essere sostituito a P (peso del costituente acido nei due sali) nella equazione suddetta, colla quale ordinariamente si risolvono le analisi indirette.

Il valore di t è variabile a seconda delle quantità prese per l' analisi, ma $\frac{Q}{d}$ può essere calcolato dai pesi atomici ed espresso in forma di una costante, p. es.:

1° Nella trasformazione di cloruri $-Cl^2$ in solfati $-SO^4$; 70,92 parti di cloro vengono sostituite da 96 parti di SO^4 con la differenza di peso di 25,08; perciò:

$$\frac{Q}{d} = \frac{70,92}{25,08} = 2,8277 \qquad \log = 0,45143.$$

2° Carbonati $—CO^3$ in cloruri $- Cl^2$.

$$\frac{Q}{d} = \frac{60}{10,92} = 5,4945 \qquad \log = 0,73993.$$

3° Carbonati $—CO^3$ in solfati $—SO^4$.

$$\frac{Q}{d} = \frac{60}{36} = 1,6666 \qquad \log = 0,22185.$$

4° Carbonati $—CO^3$ in nitrati $—N^2O^6$.

$$\frac{Q}{d} = \frac{60}{64} = 0,9375 \qquad \log = 0,97197—1.$$

5° Nitrati $—NO^3$ in cloruri $—Cl$.

$$\frac{Q}{d} = \frac{62}{26,54} = 2,3361 \qquad \log = 0,36849.$$

6° Nitrati $—N^2O^6$ in solfati $—SO^4$.

$$\frac{Q}{d} = \frac{124}{28} = 4,4286 \qquad \log = 0,64627.$$

Questi valori $\frac{Q}{d}$ possono essere chiamati i *coefficienti di trasformazione.* Analisi indirette riescono *caeteris paribus* tanto più esatte, quanto più *grandi* sono le differenze *d* tra i pesi atomici degli elementi o dei gruppi atomici confrontati. Un coefficiente di trasformazione più *piccolo* promette perciò dei resultati più esatti, così p. es. la trasformazione dei carbonati in nitrati (coeff.=0,9375). Per la natura dei relativi composti tale trasformazione non può essere adoperata che in soli pochi casi.

Allo scopo di calcolare le equazioni generali per le analisi indirette, oltre ai coefficienti di trasformazione, si vogliono ancora i valori di x e y, cioè la quantità di costituente acido in una parte dei composti che servivano ai miei studî.

Questi valori si trovano nel seguente quadro:

1 parte di KCl rinchiude 0,1755 Cl.
1 „ „ NaCl „ 0,6066 Cl.

1 parte di	$BaCl^2$	rinchiude	0,3408	Cl.
1 „ „	$SrCl^2$	„	0,4481	Cl.
1 „ „	K^2CO^3	„	0,4341	CO^3.
1 „ „	Na^2CO^3	„	0,5660	CO^3.
1 „ „	$BaCO^3$	„	0,3043	CO^3.
1 „ „	$SrCO^3$	„	0,4072	CO^3.
1 „ „	$CaCO^3$	„	0,6000	CO^3.
1 „ „	KNO^3	„	0,6132	NO^3.
1 „ „	$NaNO^3$	„	0,7294	NO^3.

Servendomi di questi valori e dei coefficienti di trasformazione, calcolai nella memoria sopracitata le equazioni e le costanti per l'analisi dei seguenti composti salini :

1° *Determinazione di potassa e sodio.*

a) con trasformazione dei cloruri in solfati
b) „ „ dei carbonati in cloruri
c) „ „ dei carbonati in solfati
d) „ „ dei carbonati in nitrati
e) „ „ dei nitrati in cloruri
f) „ „ dei nitrati in solfati

2° *Determinazione di bario e stronzio.*

a) con trasformazione dei cloruri in solfati
b) „ „ dei carbonati in cloruri
c) „ „ dei carbonati in solfati

3° *Determinazione di Ca e Sr e di Ca e Ba.*

a) con trasformazione dei carbonati in solfati.

In tutti questi sistemi i composti primitivi e quelli in cui essi vengono trasformati posseggono le proprietà e le condizioni di stabilità, che si richiedono dei composti, che intervengono nelle determinazioni quantitative. Ma, anche astrazion fatta da questa essenzialissima condizione, non tutte queste trasformazioni sono egualmente convenienti e di esecuzione egualmente facile. È facile

in quasi tutti i casi la trasformazione in solfati, ma molto più difficile quella completa dei nitrati in cloruri. Per evitare perdite in seguito a sviluppo di gasse, conviene operare la maggior parte della trasformazione per mezzo dei sali ammonici dei relativi acidi e di adoperare gli acidi stessi soltanto per terminarla. Nel caso delle trasformazioni in solfati alcalini bisogna eliminare l' eccesso di acido, riscaldando alla fine con pezzetti di carbonato ammonico. Riescono meglio le analisi che possono essere eseguite in crogiuoli di platino, ciò che, p. es., non è il caso nella sostituzione del cloro al residuo nitrico. Nelle memorie citate si trova una quantità di esempi, che dimostrano quale grado di esattezza si può raggiungere in analisi di questo genere.

Analisi di sali differenti per base e per acido.

Nei casi precedentemente contemplati si suppone che i due composti primitivi siano sali differenti dello stesso acido. Ma anche due sali ad acidi differenti possono essere analizzati con questo metodo, se il costituente acido dell' uno dei composti può essere sostituito con quello dell' altro composto, se, p. es., si trasforma in cloruri una mescolanza di $BaCl^2$ e di $CaCO^3$, e di NaCl e KNO^3. In questi casi il valore $\frac{Qt}{d}$ si riferisce solamente ad uno dei composti contenuti nella mescolanza. Un metodo simile è stato adoperato sin da antica data, trasformando in cloruro il bromuro di argento, contenuto in un dato peso di un miscuglio di AgBr e AgCl.

Simili metodi di analisi indiretta trovano la loro applicazione più estesa e più generale, se due composti differenti per base e per acido possono essere trasformati in due sali di un terzo acido. Il problema si risolve facilmente per mezzo di una delle forme più semplici del calcolo di ripartizione :

Sia G il peso di un tale miscuglio delle quantità conosciute A e B di due composti differenti per base e per acido e perciò :

$$A = G - B.$$

Sia D il peso totale dopo la trasformazione in sali di un terzo

acido e mettiamo u la differenza di peso nella trasformazione di una parte di A e z quella differenza per una parte di B, allora avremo:

$$A + uA + B + zB = D$$

e per sostituzione del valore suddetto di A:

$$g - B + ug - uB + B + zB = D$$

ossia

$$(1 + u)g + (z - u)B = D$$

Perciò

$$B = \frac{D - (1 + u)g}{z - u}$$

Questa forma di analisi doppiamente indiretta è più particolarmente indicata per mescolanze di composti di bario, stronzio, calcio e magnesio ed in generale per i composti di quei metalli, che si possono facilmente trasformare in solfati.

Quando circa 40 anni fa intrapresi i miei primi studî sui metodi di analisi indiretta, l'analisi di miscugli di composti di calcio e magnesio presentava una certa difficoltà. I cloruri ed i nitrati di questi metalli non sono analiticamente applicabili.

Quanto ai carbonati ed ossidi, la lampada di Berzelius a doppia corrente diede dell'ossido di magnesio ad una temperatura, alla quale il carbonato calcico cominciava già a perdere anidride carbonica, mentre, anche a calcinazione prolungata con la detta lampada non si era mai sicuri della completa causticità della calce. Oggi colla lampada a gasse queste difficoltà sono sparite ed è appunto del miscuglio dei due ossidi, di cui O. Forte s'è servito nei suoi saggi.

Nell'antica mia memoria si trovano sviluppate molte equazioni per analisi alle quali corrispondono le formole sopracitate e per le costanti ho dato anche una tabella dei logaritmi.

Nella seconda parte (Ann. 107, pag. 69) metodi simili sono stati applicati all'analisi sommaria di vetrioli misti, di allumi misti, e di doppio-solfati del gruppo magnesiaco, per i quali studiai allora, in quale misura la parziale sostituzione dei costituenti isomorfi fra di loro possa avere influenza sul volume molecolare dei composti.

Negli ultimi trent' anni l'analisi indiretta, più che nelle analisi per peso, ha trovata larga applicazione nelle analisi volumetriche, ove spesse volte si dosa con liquidi titolati il prodotto di una o di due trasformazioni susseguenti, per tirarne una conclusione riguardo ad un costituente del composto originale, sottoposto al saggio analitico. Anche molte delle analisi, di cui mi sono occupato in questa nota, potrebbero facilmente trasformarsi in saggi volumetrici (alcalimetrici, clorometrici e jodometriei) e questo aumenterebbe dell'altro la facilità e la rapidità della esecuzione, per le quali posso altamente raccomandare il detto genere di analisi indiretta.

Firenze Istituto di stndj superiori.

Modo singolare di formazione dell'epietilina ed alcune nozioni intorno all' etere acetolico;

di A. PERATONER.

(*Giunta il 10 giugno 1894*).

L'etere acetolico, $CH_3 . CO . CH_2 . O . C_2H_5$, fu preparato per la prima volta da Henry ([1]) col metodo di Kutscheroff ([2]) idratando cioè l'etere propargiletilico $CH \vdots C . CH_2 . O . C_2H_5$ per mezzo di bromuro mercurico e acqua. Causa la difficoltà di avere quantità considerevoli di etere etilpropargilico partendo dalla tribromidrina ([3]), per se stessa già un prodotto costoso, sembrava che al metodo seguito da Henry vantaggiosamente venisse a sostituirsi quello recente e più economico di Erlenbach ([4]), secondo il quale facendo agire il sodio sull'etere cloracetico e riducendo si perviene ad un etere ossietilacetacetico, $CH_3 . CO . CH_4(OC_2H_5) . CO_2C_2H_5$, facilmente decomponibile dall'acido cloridrico con scissione chetonica.

([1]) Comptes rendus, **93**, 422 (1881).
([2]) Berichte **14**, 1540; **17**, 13.
([3]) Liebermann Kretschner, Annalen **158**, 230.
([4]) Annalen **269**, 22.

Occorrendomi una certa quantità di etere acetolieo seguii minutamente le prescrizioni di Erlenbach senza però avere un risultato soddisfacente; e ciò per la ragione che il prodotto clorurato (ricavato da sodio ed etere cloracetico) elimina, durante la distillazione uel vuoto, assai facilmente HCl che agisce sul prodotto stesso: non bastano le pompe aspiranti ordinarie di laboratorio: del resto ottime [1], ad asportare rapidamente l'acido, ad impedire la decomposizione e dare un buon rendimento del composto clorurato, col quale devonsi eseguire le ulteriori operazioni.—Rivolgendomi quindi al metodo di Kutscheroff ebbi occasione di fare alcune osservazioni che mi sembrano meritare un certo interesse.

L'etere propargiletilico impiegato era stato depurato precedentemente mediante il suo sale di argento. Da $^1/_2$ chilogrammo di tribomidrina si avevano in media gr. 38 di etere puro, cioè 25 $^0/_0$ della teoria.

Per l'idratazione usavo dapprima come Henry il bromuro mercurico, dovetti però con mia sorpresa constatare che non si formava affatto etere acetolico, e che anzi in alcuni casi, in cui adoperavo molto bromuro di mercurio avveniva una decomposizione assai profonda del prodotto, mentre secondo Kutscheroff la trasformazione dei composti acetilenici in chetonici è facile e quasi quantitativa. Così ad es.: aggiungendo a gr. 10 di etere etilpropargilico, sospeso in gr. 30 di acqua, gr. 50 di bromuro mercurico il liquido entrò subito in tumultuosa ebollizione ed il prodotto della reazione non era altro che alcool etilico, caratterizzato per tutte le sue proprietà, misto a resine da cui nulla più potei ricavare.

Diminuendo la quantità di bromuro mercurico ebbi altri risultati. Gr. 10 di etere etilpropargilico, gr. 50 di acqua e gr. 25 di $HgBr_2$ vennero riscaldati su bagnomaria a ricadere. Il bromuro andava mano mano raggrumandosi fornendo un olio giallastro pesante che per prolungata ebollizione si decompose lasciando depositare di nuovo bromuro mercurico in istato molto suddiviso. Dopo avere distillato in bagno d'olio ed aggiunto carbonato potassico al distillato acquoso potei separare un olio che aveva il punto di ebollizione (127–130^0) e la composizione dell'etere acetolico.

I. gr. 0,2413 di sostanza fornirono gr. 0,5193 di anidride carbonica e gr. 0,2146 di acqua.

(1) Alcune distillazioni furono eseguite nell'Istituto chimico di Roma.

II. gr. 0,1822 diedero gr. 0,3924 di anidride carbonica e gr. 0,1618 di acqua.

Cioè in 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_5H_{10}O_2$
	I.	II.	
Carbonio	58,69	58,74	58.82
Idrogeno	9,89	9,87	9,80

Questa sostanza però non godeva di nessuna delle proprietà salienti dell'etere acetolico ed in ispecie non riduceva nè il liquido di Fehling nè i sali d' argento. Non potevasi neppure considerare come composto non saturo perchè non reagiva col bromo. Il suo punto di ebollizione basso rendeva poco probabile che si trattasse di un polimero dell'etere acetolico : ciò non di meno ne determinai il peso molecolare col metodo di Raoult in soluzione ad acido acetico.

Concentrazione	Abbassa. term.	Coefficiente	Peso molecolare
1,4120	$0^0,56$	0,397	98
3,7418	$1^0,36$	0,363	107

Mentre per la formola $C_5H_{10}O_2$ si calcola :

Peso molecolare = 102.

Non rimaneva dunque alcun dubbio che il prodotto bollente a 127-130^0 fosse un isomero dell' etere acetolico. Restai per molto tempo in dubbio sulla sua natura, finchè questa venne chiarita dalla reazione con acido cloridrico. Avendo osservato che il composto si scioglieva in questo acido, non molto concentrato, con forte sviluppo di calore, clorurandosi, ripetei l'esperienza con una discreta quantità, indi saturai il liquido acido con carbonato potassico, estrassi più volte con etere ed ebbi un olio incoloro bollente tra 180-185^0; in massima parte a 183^0.

All'analisi :

I. gr. 0,2575 di sostanza fornirono gr. 0,4070 di anidride carbonica e gr. 0,1877 di acqua.

II. gr. 0,2119 diedero gr. 0,2182 di cloruro d'argento.

Cioè per 100 parti :

Carbonio	43,11
Idrogeno	8,10
Cloro	25,43

Questi numeri conducendo alla formola

$$C_5H_{10}O_2Cl$$

mostrarono che il prodotto $C_5H_{10}O_2$ aveva addizionato HCl.

Dall'analisi e dalle proprietà della sostanza bisognava concludere che essa fosse l'*etilcloridrina* $CH_2Cl . CHOH . CH_2 . O . C_2H_5$, descritta da Reboul ([1]) e poi ottenuta da Henry ([2]) e da Lauch ([3]). Per dimostrare ciò meglio la trasformai in derivato del glicide riscaldando leggermente con soluzione concentrata di idrato potassico. L'epietilina $\underbrace{CH_2 . CH}_{O} . CH_2 . OC_2H_5$ così ottenuta e bollente a 127-130°, mostrava tutti i caratteri indicati da Reboul e meglio da Henry che la ebbe più pura.

All'analisi :

Gr. 0,2832 di sostanza diedero gr. 0,6083 di anidride carbonica e gr. 0,2554 di acqua.

Riferito a 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{15}O_2$
Carbonio	58,58	58,82
Idrogeno	10,02	9,80

Con l'epietilina era inoltre identico il prodotto da me ottenuto per l'azione del bromuro mercurico sopra l' etere etilpropargilico, prodotto che addizionando acido cloridrico aveva fornito appunto l'etilcloridrina.

Volli del resto fare il paragone diretto e preparai l' epiëtilina col metodo di Henry ([4]) partendo dall' etere alliletilico ed acido

([1]) Annalen, Suppl. **1**, 236.
([2]) Berichte **5**, 449.
([3]) Berichte **18**, 2287.
([4]) Berichte **5**, 449.

ipocloroso. La preparazione secondo Reboul va male, poichè non è possibile isolare l'etilcloridrina allo stato di purezza ottenendosi poi un miscuglio di epietilina ed epicloridrina.—Le determinazioni delle costanti fisiche dell'epietilina di varie provenienze trovansi riportate più sotto assieme a quelle dell'isomero, l'etere acetolico.

È intanto notevole questo modo, nel quale l'acqua si unisce all'etere etilpropargilico. Nelle varie esperienze finora istituite sull'addizione dell'acqua ai derivati dell'acetilene, sino a quelle recenti di Desgrez [1], si è segnalata solamente formazione di composti chetonici (o aldeidici); vale a dire che tutto l'idrogeno dell'acqua si lega ad uno solo degli atomi di carbonio del gruppo acetilenico:

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ C-R \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO-R \end{matrix}$$

Nel caso da me descritto invece bisogna supporre che tanto l'idrogeno quanto l'ossigeno dell'acqua si distribuiscano simmetricamente fra i due atomi di carbonio acetilenici

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ C-R \end{matrix} \quad \begin{matrix} H \\ =O= \\ H \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_2 \\ |{>}O \\ CH-R \end{matrix}$$

Potrebbesi da qualcuno ammettere che si formi dapprima uo composto etilenico contenente l'ossidrile, che per trasposizione si converta in derivato del glicide. Ma basta rammentare la formazione dell'aldeide acetica e dell'acetone nei casi in cui si attenderebbe l'alcool vinilico ed il suo omologo per non insistere su questa interpretazione che potrebbe spiegare forse la formazione dell'etere acetolico ma non quella dell'epietilina

$$\begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} \quad ; \quad \begin{matrix} CH_2 \\ || \\ C-OH \\ | \\ R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{matrix}$$

Credendo che l'idratazione anomala dell'etere etilpropargilico di-

[1] Bulletin de la Soc. chimique [III] **11**, 362, 391.

pendesse forse dal forte di bromuro mercurico impiegato feci un'altra serie di esperienze in cui variavo la quantità di questo sale, fino ad usarne come Kutscheroff [1] solamente una soluzione acquosa satura a freddo : il risultato non fu migliore non ottenendosi che etere etilglicidico.

Intanto era stato consumato il bromuro di mercurio che avevo a mia disposizione, prodotto fornito dalla fabbrica di Schuchardt nel 1882, di aspetto non molto buono, grigiastro. Continuando indi le esperienze con del bromuro preparato di fresco in laboratorio da mercurio e bromo mi dovetti convincere che non riuscivo più ad ottenere l'epietilina. L'olio bollente a 126-130^0 che si ricavava da questa reazione non si trasformava più in cloridrina per l'azione di acido cloridrico, riduceva invece bene i sali di argento ammoniacali, reagiva con la fenilidrazina e dava un composto col bisolfito sodico ed una ossima : era insomma *etere etilacetolico*.

La sua formazione era indipendente dalla quantità del sale mercurico adoperata. Il diverso comportamento del bromuro mercurico dovendosi quindi attribuire alla sua maggiore o minore purezza sperimentai prodotti ritirati da Kahlbaum, Trommsdorff, Merck e dallo stesso Schuchardt; operai col sale reso impuro da piccole quantità di acido bromidrico, bromo, ossibromuro, mercurio molto suddiviso, da bromuro di zinco, di cadmio, di rame e da bromuri alcalini senza che cambiasse il risultato : costantemente si ebbe etere acetolico e mai più epietilina.

Dopo molti tentativi infruttuosi ho quindi dovuto abbandonare l' idea di determinare a quale impurezza nel bromuro mercurico fosse dovuta la reazione singolare descritta.

In quanto alla preparazione dell' etere etilacetolico ho da aggiungere solamente che esso si ottiene nel miglior modo dall'etilpropargilico agitando questo in cilindri a tappo con eccesso di soluzione acquosa di cloruro mercurico saturando a freddo, fino a non avere più precipitato bianco. In media occorrono per 10 gr. di etere etilpropargilico 2 $^1/_2$ litri di sol zione. Il precipitato raccolto e lavato dà per distillazione con acido cloridrico al 5 $^0/_0$ una soluzione acquosa da cui il carbonato sodico separa l'etere acetolico puro, bollente a 127-130^0 (non corr.).

[1] Berichte 17, 14.

Il precipitato bianco cennato ha, come era da prevedersi dopo le esperienze di Kutscherow sull'allilene ed il valerilene, la composizione

$$2C_5H_8O_4 . 3HgCl_2 . 3HgO.$$

Analogamente è costituito il prodotto ottenuto con l'acetilene che l'autore citato non preparò.

Composto dell' etere etilpropargilico.

I. Da gr. 0,3094 della sostanza trattata con solfuro ammonico si ricavarono gr. 0,2637 di solfuro mercurico e poi gr. 0,1534 di cloruro d'argento e gr. 0,0061 di argento metallico.

II. gr. 0,7086 fornirono gr. 0,1970 di anidride carbonica e gr. 0,0700 di acqua.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $2C_5H_8O_2 . 3HgCl_2 . 3HgO$
Carbonio	7,58	7,36
Idrogeno	1,09	0,98
Cloro	12,91	13,07
Mercurio	73,48	73,66

Composto dell' acetilene.

I. gr. 0,2250 di sostanza fornirono gr. 0,2044 di solfuro mercurico; gr. 0,1204 di AgCl e gr. 0,0036 di argento metallico.

II. gr. 2,8468 diedero gr. 0,3229 di anidride carbonica e gr. 0,0772 di acqua.

Riferito a 100 :

	trovato	calcolato per $C_2H_2 . 3HgCl_2 . 3HgO$
Carbonio	3,09	3,17
Idrogeno	0,30	0,26
Cloro	13,78	14,07
Mercurio	78,30	78,31

Le proprietà dell' etere acetolico sono bene descritte da Erlenbach. Trattandosi però di un confronto col suo isomero, l' etere etilglicidico, volli determinare di nuovo qualche costante fisica dei

due corpi. I pesi specifici principalmente non potevano paragonarsi perchè determinati dai varii autori a temperature differenti.

Ecco i numeri da me trovati:

	Punto oboli. corr.	Peso spec. a 0°	Peso spec. a 99°,97
Etere etilacetolico.	129° a 759,5 mm.	0,9562	0,8497
Etere etilglicidico. . . . . (preparato secondo Henry)	128° a 759,5 mm.	0,9646	0,8268
Etere etilglicidico dall' etilpropargilico.	128° a 761 mm.	0,9625	0,8287

Oltre che per le sue proprietà riducenti rispetto ai sali metallici l'etere acetolico si lascia caratterizzare con la trasformazione nell'ossietil-metilindolo p. f. 143°, descritto da Erlenbach; l'operazione si fa presto e facilmente. Si prestano anche bene il composto che l'etere dà col bisolfito sodico e la acetossima.

Composto col bisolfito.

Questo prodotto non potè essere isolato da Erlenbach perchè molto solubile in acqua, lo si ottiene allo stato di purezza precipitandolo coll' alcool dalla soluzione acquosa. Conviene però aggiungere dapprima tanto alcool da aversi appena un intorbidamento: col riposo si depositano quindi lunghi e grossi aghi prismatici che si lavano con alcool e si disseccano nel vuoto. Aggiungendo più alcool il composto si depone sempre assieme a quantità variabili di bisolfito sodico. Il prodotto puro non contiene acqua di cristallizzazione e non è deliquescente.

All'analisi:

Gr. 0,3221 di sostanza diedero gr. 0,1964 di solfato sodico.

	trovato %	calcolato per $C_5H_{10}O_2 . NaHSO_3$
Na_2SO_4	60,97	61,16

Ossima dell'etere etilacetolico.

Si prepara lasciando a reagire per 24 ore l'etere con la quantità equimolecolare di cloridrato di idrossilamina disciolta nell' idrato sodico diluito, impiegandone la quantità necessaria per neutralizzare l'acido: estraendo più volte con etere ed eliminando il solvente rimane un olio che alla distillazione passa fra 185 e 190°.

L'analisi conferma la formola $C_5H_{10}O : NOH$.

Da gr. 0,1991 di sostanza si svolsero cc. 21,7 di azoto misurati a 26° e 759 mm. di pressione.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_{10}O_2N$
Azoto	12,04	11,96

L'acetossima dell'etere acetolico è un liquido incoloro, di odore intenso somigliante a quello dell'acetossima ordinaria e del cloralio. Bolle a 188° (temp. non corr); non si solidifica in miscuglio di sale e neve. Riscaldata con acido cloridrico diluito ridà l'etere. È alquanto solubile in acqua.

Catania. R. Università, giugno 1894.

Azione dell'acido nitroso sopra l'amminocanfora; nota preliminare di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 10 gingno 1894*).

In una Nota presentata l'anno scorso alla R. Accademia dei Lincei, ho fatto rilevare come il comportamento delle ammine primarie rispetto all'azione dell'acido nitroso sia una proprietà eminentemente costitutiva di queste, ed ho richiamata l'attenzione sopra la notevole influenza che esercita il carattere del radicale R, nelle ammine

$$R . NH_2 ,$$

sopra i prodotti che per mezzo di questo reattivo si possono ottenere. Ho dimostrato come la natura di questo radicale sia quella

che nelle ammine, in generale, determina la loro facoltà di dare diazocomposti, e come dall' esame dei fatti finora noti risulti che quelle ammine nelle quali R rappresenta o contiene, in una determinata posizione, certi gruppi negativi sieno quelle che per azione dell'acido nitroso possono dare composti diazoici.

Ho fatto osservare come, contrariamente alle osservazioni di Curtius, le quali si trovano riportate nei più recenti e migliori trattati, tutti i diazoeteri che finora sono stati preparati derivano da α-amminoacidi (glicocolla, alanina, leucina ecc.):

$$R . C(NH_2) . COOH .$$

Guidato da questo concetto, ho intrapreso lo studio dell' azione dell'acido nitroso sopra le chetoammine:

$$R . CO . C(NH_2),$$

nella supposizione che il carbonile potesse esercitare sul gruppo amminico una influenza analoga a quella del carbossile e, conformemente a quanto io aveva preveduto, ho potuto preparare il monochetazofenilgliossal ed il monochetazocanforchinone [1].

[1] Nello stesso lavoro, io aveva annunciato che intendeva di studiare anche l'influenza di altri radicali negativi (CN, SO_2 ecc.) sopra il residuo amminico, nella supposizione che anche gli amminonitrili p. es. fossero in grado di dare diazocomposti. In una Memoria ultimamente comparsa (Berl. Berichte XXVII, 59) Curtius ha dimostrato che l' amminoacetonitrile $CN . CH_2 . NH_2$, per azione dell'acido nitroso, dà una sostanza, che con grande probabilità è il diazoacetonitrile $CN . CH . N_2$.

Io aveva del pari rilevata l'analogia che esiste fra le chetoammine $R . CO . CH . NH_2$—e le idrazidi $R . CO . NH . NH_2$, p. es. l'ippurilidrazina. Secondo Curtius (Berl. Berichte XXIV, 3343) questa sostanza, per azione dell'acido nitroso, dava origine al derivato

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . NH . N = N . OH .$$

Dopo la comparsa del mio lavoro, Curtius ripetendo l'analisi di questa sostanza ha trovato che essa realmente contiene una molecola d' acqua in meno, e che perciò è dà rappresentarsi con la formola $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . N : N_2$ (Berl. Berichte, XXVII, 779).

Le previsioni cui mi avevano condotto i miei concetti teoretici non potevano avere una conferma più esplicità e più ampia.

La preparazione del

Monochetazocanfadione [1] (monochetazocanforchinone)

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ C\,.\,N_2 \end{matrix}\right.$$

l'ho già descritta nella Nota citata. Questa sostanza presenta tutti i caratteri dei diazocomposti [2] e per azione degli acidi, degli alogeni ecc., dà origine a prodotti che descriverò altrove.

[1] Per non introdurre nuovi nomi ho adottata la nomenclatura ultimamente proposta da Adolfo von Baeyer (Ber. XXVII, 436).

[2] Nell' ultima edizione del Manuale del Beilstein (pag. 1492) viene fatto osservare che la costituzione dei diazoeteri data da Curtius non dà ben ragione della loro analogia coi diazoderivati aromatici e che l' etere diazoacetico meglio si potrebbe rappresentare con la formola:

$$\begin{matrix} & CH & — & N \\ & | & & | \\ (C_2H_5O\,.\,C & & O\,.\,N \end{matrix}$$

A me sembra che questa ipotesi, per ora, non sia necessaria e che le reazioni di queste sostanze si possano interpretare egualmente bene con la formula primitiva. È noto che quando si trattano i diazoeteri con reattivi energici, p. es. gli alogeni, essi perdono facilmente il loro azoto per dare origine a prodotti di sostituzione:

$$N_2\,.\,C\,.\,R_{,}R_{,,} + X_{,}X_{,,} = N_2 + CX_{,}X_{,,}R_{,}R_{,,}$$

In altre condizioni però i diazoeteri si comportano in modo diverso. Quando per es. si tratta l'etere diazoacetico con l'etere di un acido non saturo, i due atomi di azoto si mantengono riuniti, ma uno si stacca dal carbonio; si può ammettere che questa metamorfosi segua lo schema:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>C\,.\,R_{,}R_{,,} \;\cdots\cdots\triangleright\; \overset{|}{N} = N\,.\,\overset{|}{C}R_{,}R_{,,}$$

e le due valenze rimaste libere vengono saturate per soluzione di un legame nel composto non saturo. Si potrebbe dunque supporre che anche nei processi in cui l'azoto viene eliminato in una prima fase avvenga una simile trasformazione

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>C\,.\,R_{,}R_{,,} + X_{,}X_{,,} = X_{,}N = N\,.\,(X_{,,})R_{,}R_{,,}$$

e che dal prodotto intermedio formatosi, date le condizioni della reazione, venga

Per azione del calore il monochetazocanfadione perde tutto o parte del suo azoto e dà origine ad un miscuglio di prodotti di cui accennerò per ora a due soltanto.

Quando si riscalda il composto diazoico, si nota un forte sviluppo di azoto, cessato il quale rimane una massa bruna, compatta, tutta disseminata di cristalli. Il prodotto in tal modo ottenuto viene distillato in corrente di vapore acqueo il quale trasporta una sostanza bianca, cristallina che possiede un odore pronunciato di canfora. Si purifica ricristallizzandola dall'etere di petrolio, in cai anche a freddo è molto solubile. Si ottengono così bei cristalli, quasi incolori, che fondono a 168-170°. La sua composizione e la grandezza molecolare corrispondono alla formola:

$$C_{10}H_{14}O$$

ed io propongo di chiamare la nuova sostanza:

Canfenone.

Questo composto ha il comportamento di un chetone. Reagisce con la fenilidrazina, e con l' idrossilammina dà la corrispondente ossima:

$$C_{10}H_{14}(NOH),$$

che cristallizza dall' etere petrolico in magnifiche tavole incolore che fondono a 132° senza scomporsi.

Trattando con etere di petrolio il residuo, che rimane dalla distillazione in corrente di vapore acqueo del miscuglio che si ottiene per riscaldamento del monochetazocanfadione, viene disciolta piccola quantità di una sostanza gialla cristallina e rimane insolubile una polvere quasi bianca. Per purificare quest'ultima la si discioglie

poi eliminato l'azoto:

$$X_{,}N = NC(X_{,,})R_{,}R_{,,} + N_{2} = CX_{,}X_{,,}R_{,}R_{,,} .$$

Secondo questo modo di vedere sarebbero appunto quésti composti intermedii, diazocomposti del pari, quelli che determinerebbero la rassomiglianza di comportamento fra i composti diazoici alifatici e quelli della serie aromatica.

a caldo in poco benzolo; per raffreddamento si separano bellissime squame, splendenti, che fondono verso 222°. La massa fusa è intensamente gialla. All'analisi si ebbero numeri, che conducono alla formola più semplice:

$$C_{10}H_{14}NO ,$$

che necessariamente si deve raddoppiare

$$(C_{10}H_{14}NO)_2 .$$

Chiamerò questa sostanza

Azocanfanone.

Accennato così di volo alla parte sperimentale, farò alcune considerazioni le quali permettono, con grande probabilità, di spiegare queste interessanti trasformazioni e di stabilire la costituzione dei composti che in tal modo si ottengono.

Per azione del calore, il monochetazocanfadione perde gradualmente tutto o metà del suo azoto. Nel primo caso la reazione potrà venir espressa dall'uguaglianza:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C . N_2 \\ | \\ CO \end{array}\right. = C_{10}H_{14}O + N_2 .$$

Nel nuovo composto il gruppo carbonilico è ancora intatto, e perciò le due valenze rimaste libere all'atomo di carbonio cui stava unito l'azoto:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C= \\ | \\ CO \end{array}\right. ,$$

dovranno venir saturate mediante un nuovo assetto, che dovrà stabilirsi fra questo atomo di carbonio ed il resto (C_8H_{14}) della molecola.

Questa trasformazione si può, a mio vedere, spiegare bene ricorrendo ad un esempio che si trova nella letteratura e che con questo ha grande analogia.

È noto infatti che l'etere diazosuccinico [1] può perdere i due atomi di azoto per trasformarsi in etere fumarico :

$$\begin{array}{l} N_2 . C . CO_2R \\ \quad\;\; | \\ H_2 . C . CO_2R \end{array} = N_2 + \begin{array}{l} CH . CO_2R \\ \| \\ CH . CO_2R \end{array} .$$

In questo caso, come si vede le due affinità dell'atomo di carbonio, che ha perduto l'azoto, vengono saturate da un atomo di idrogeno che migra dall'atomo di carbonio vicino e dal doppio legame, che si stabilisce fra questi due atomi di carbonio secondo lo schema :

$$\begin{array}{l} -C= \\ \;\;| \\ -CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -CH \\ \;\;\| \\ -CH \end{array} .$$

Siccome questa reazione è perfettamente analoga a quella da me osservata nel derivato della canfora, così un' interpretazione simile è quella che si presenta come la più logica. Questo però si può fare soltanto quando si ammetta (se non si vuol invocare la formazione di legami diagonali che mi sembrano poco verosimili) che l'atomo di carbonio che indicherò con α, nella canfora, sia legato ad un atomo di carbonio cui sia unito un atomo d'idrogeno, secondo la formola :

$$C_7H_{13}\langle\begin{array}{c} CH \\ CO \end{array}\rangle CH_2 \ \alpha .$$

In tal modo la reazione si potrebbe esprimere con l'equazione:

$$C_7H_{13}\langle\begin{array}{c} CH \\ CO \end{array}\rangle C : N_2 = N_2 + C_7H_{13}\langle\begin{array}{c} C \\ CO \end{array}\rangle CH .$$

Una formola di struttura della canfora, che soddisfi a questa trasformazione, dovrà perciò contenere la catena

$$-CH . CH_2 . CO- .$$

[1] Curtius e Koch, Berl. Berichte, XVIII, 1293.

Senza voler accennare alle numerose formole di costituzione che finora sono state immaginate per la canfora, farò osservare che quella proposta recentemente da Bredt [1] la quale oggigiorno spiega meglio d'ogni altra le trasformazioni che possono subire la canfora ed i suoi derivati, è in buona armonia con la reazione descritta.

Secondo Bredt, alla canfora (canfanone) spetterebbe la struttura

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - & CH & - \; CH_2 \\ | & \cdot & \quad | \\ | & C(CH_3)_2 & \quad | \\ | & \cdot & \quad | \\ CH_2 - & C & - \; CO \\ & \cdot & \\ & CH_3 & \end{array}$$

e perciò la sostanza da me descritta sarebbe

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - & C & = \; CH \\ | & \cdot & \quad | \\ | & C(CH_3)_2 & \quad | \\ | & \cdot & \quad | \\ CH_2 - & C & - \; CO \\ & \cdot & \\ & CH_3 & \end{array}$$

canfenone

che potrebbe venir considerata come un chetopinene:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - & C & = \; CH \\ | & \cdot & \quad | \\ | & C(CH_3)_2 & \quad | \\ | & \cdot & \quad | \\ CH_2 - & C & - \; CH_2 \\ & \cdot & \\ & CH_3 & \end{array} .$$

pinene (secondo Bredt)

Il composto ossimico che dal canfenone si ottiene per azione dell'idrossilammina sarà quindi da rappresentarsi

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - & C & = \; CH \\ | & \cdot & \quad | \\ | & C(CH_3)_2 & \quad | \\ | & \cdot & \quad | \\ CH_2 - & C & - \; C(NOH) \\ & \cdot & \\ & CH_3 & \end{array} .$$

(1) Berl. Berichte, XXVI, 3047.

Sostanze isomere eon questa ne sono già note. Ve n' ha una però che merita d'esser presa in considerazione, principalmente per le probabili analogie di costituzione che esistono fra il nucleo della canfora e quello del pinene. È noto che il pinene può addizionare una molecola di cloruro di nitrosile, e che dal nitrosocloruro formatosi, per eliminazione di acido cloridrico, si ottiene il composto:

$$C_{10}H_{15}NO \ ,$$

isomero a quello da me preparato; entrambi hanno lo stesso punto di fusione, 132°.

Come però ho potuto convincermi direttamente, paragonandoli fra loro, i due composti, quantunque molto rassomiglianti, tuttavia non sono identici.

Questo d'altra parte, fino ad un certo punto, era da prevedersi giacchè se il composto da me ottenuto, per il modo di formazione, è una vera ossima, quello ehe si separa dal pinene, secondo le ricerche di Wallach ([1]) non lo è, e probabilmente contiene il gruppo —C . NO.

E siccome, secondo Baeyer ([2]), è probabile che il pinene non differisca dal canfeue che per posizione del doppio legame, il prodotto da me ottenuto sarebbe da riguardarsi come un isonitroso, pinene, mentre quello dal pinene sarebbe un nitrosocanfene.

Per quanto riguarda il secondo prodotto, da me chiamato azocanfanone

$$(C_{10}H_{14}NO)_2$$

non è difficile stabilirne la costituzione quando si ricordi un'altra volta il comportamento dell'etere diazosuccinico.

Anche questa sostanza infatti, oltre che all'etere fumarico, perdendo metà del suo azoto, può dare origine ad un composto da Curtius chiamato etere azinsuccinico :

$$2 \begin{array}{l} N_2C \, . \, CO_2R \\ \quad | \\ H_2C \, . \, CO_2R \end{array} = N_2 + \begin{array}{lll} R \, . \, CO_2 \, . \, C : N - N : & C & . \, CO_2R \\ \qquad\qquad\ \ | & | & \\ R \, . \, CO_2 \, . \, CH_2 \quad H_2 & C & . \, CO_2R \end{array} .$$

([1]) Berl. Berichte XXIV, 1547.
([2]) Ibid. XXVI, 820.

Il composto da me ottenuto sarà quindi, molto probabilmente, da rappresentarsi con la formola

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}N{-}\\ \mid\\ CO\end{array}\right.\begin{array}{r}{-}N{=}C\\ \mid\\ CO\end{array}\left\rangle C_8H_{14}\right.$$

oppure

$$C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l}CH\,.\,N{=}\\ \mid\\ CO\end{array}\right.\begin{array}{r}N\,.\,CH\\ \mid\\ CO\end{array}\left\rangle C_8H_{13}\right.\ (^1).$$

Queste reazioni, che offrono la più grande analogia con quelle che presentano i diazoeteri di Curtius, mostrano l'esattezza della costituzione che ho attribuita ai diazochetoni da me ottenuti.

Continuerò lo studio dell'azione dell'acido uitroso sopra le chetoammine.

Bologna, Aprile 1894.

Sopra un nuovo miscuglio esplosivo;

nota di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 10 giugno 1894*).

In alcuni trattati, a proposito dei nitrati o delle sostanze esplosive [2], si trova descritto sotto il nome di polvere detonante, un miscuglio di salnitro, carbonato potassico e zolfo il quale, per riscaldamento, ha la proprietà di decomporsi con viva detonazione. Quando venga riscaldato sopra una lamina metallica, il miscuglio dapprima fonde, in una massa bruna, che poi detona.

La ragione di questo fenomeno singolare, secondo alcuni, sta nel fatto che la massa si decompone improvvisamente, sviluppando una notevole quantità di gas; altri aggiungono che durante il processo di fusione, che precede la detonazione, lo zolfo reagisce sopra

(1) Lo stesso vale probabilmente anche per l'etere azinsuccinico.

(2) Wagner-Cossa, " Nuovo trattato di chimica industriale "; Roscoe e Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

il carbonato potassico formando in una prima fase solfuro di potassio, che in seguito viene ossidato dal nitrato; è appunto quest'ultima fase che determina la reazione esplosiva.

Come equazione viene data, p. es., la seguente:

$$6KNO_3 + 2K_2CO_3 + 5S = 6N + 2CO_2 + 5K_2SO_4 \ .$$

Un'altra miscela esplosiva analoga è stata descritta alcuni anni or sono dal Cavazzi [1], il quale ha trovato che una mescolanza di nitrato potassico ed ipofosfito sodico si decompone del pari, per riscaldamento, con viva detonazione. Anche in questo caso la massa dapprima fonde.

Alcuni mesi or sono, a proposito di alcune ricerche che ho avuta occasione di eseguire sopra i nitriti alcalini, ho potuto notare alcuni fatti i quali a quanto mi sembra, giovano a chiarire l'andamento di queste reazioni.

Anche queste miscele, come si vede, sono costituite dai due componenti principali, il nitrato che agisce da comburente e lo zolfo e solfuri o gli ipofosfiti che vengono ossidati.

Io ho trovato che, in questi miscugli, ai nitrati si può, con lo stesso effetto, sostituire i nitriti. Mescolanze analoghe infatti, in cui nelle polveri precedenti il nitrato di potassio venga rimpiazzato dal corrispondente nitrito, detonano del pari, sotto l'influenza del riscaldamento, con grande energia. Ho trovato inoltro che certe miscele a base di nitrati, per riscaldamento si scompongono senza esplodere, mentre lo stesse sostanze mescolate ai nitriti, per riscaldamento possono decomporsi con straordinaria violenza.

Un esempio di questo genere è dato dai solfocianati alcalini. La miscela p. es. del *solfocianato sodico* [2] con nitrato di potassio, per riscaldamento, dapprima fonde e poi si decompone con leggera deflagrazione; in questo caso avviene una semplice combustione.

Quando però in luogo del nitrato potassico si impiega il *nitrito*, si ottiene una miscela, che per azione del calore dapprima fonde e quindi si decompone con vivissima detonazione. La lamina, sopra la quale venne eseguito il riscaldamento anche di piccolissima quan-

[1] Gazz. chim., 1886, 172.

[2] Ho scelto questo sale perchè un po' meno deliquescente degli altri.

tità di sostanza, rimane spesso deformata; sul luogo dove avvenne l' esplosione si produce un incavo e se la lamina è troppo sottile facilmente viene perforata o squarciata. In una parola, si osservano ad un dipresso gli stessi fenomeni che avvengono quando sopra una lamina metallica si riscalda bruscamente una goccia di nitroglicerina. Nel caso mio però è necessaria una temperatura più elevata.

Questa notevole differenza nel comportamento dei nitriti e dei nitrati, mi ha portato ad esaminare un po' meglio i miscugli dapprima citati, ed a studiare le reazioni che precedono la loro decomposizione esplosiva.

Il miscuglio contenente nitrato potassico, carbonato e zolfo, prima di esplodere, come ho accennato, fonde. Ora è noto che durante la fusione dello zolfo con i carbonati, si formano dei solfuri, e la stessa miscela detonante si ottiene anche prendendo il nitrato di potassio col carbonato e zolfo fusi separatamente. Nel'a prima fase della reazione si deve quindi ammettere che il carbonato di potassio venga, almeno in parte, trasformato in solfuro. Nella seguente fase deve perciò avvenire reazione fra i solfuri ed il nitrato.

A questo riguardo giova ricordare le proprietà riducenti dei solfuri, e ohe essi possono facilmente trasformare i nitrati in nitriti. È noto infatti come questa reazione avvenga facilmente anche in soluzione acquosa [1]. La reazione si compie pure per fusione dei componenti : anzi eopra questa trasformazione si fonda un processo industriale per la preparazione dei nitriti, consistente appunto nella fusione dei nitrati con solfuro di bario [2].

È perciò naturale ammettere che anche nella seconda fase della reazione, che precede l' esplosione, debba avvenire riduzione del nitrato potassico a nitrito. Si può quindi supporre che nell'istante che precede la detonazione, gran parte del nitrato di potassio si trovi trasformato in nitrito.

È facile dimostrare che lo stesso fenomeno precede la detonazione del miscuglio di nitrato con l' ipofosfito. Basta fondere, infatti, con precauzione, una piccola quantità di questo miscuglio, in modo di evitare la detonazione; esaminando la massa fusa vi si riscontrano notevoli quantità di nitrito.

[1] Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie 1, II, pag. 485.
[2] Berl. Berichte XXII, 545 B.

Questi fatti spiegano quindi come in questi miscugli ai nitrati si possono sostituire i nitriti.

La cosa invece cambia quando si impieghi una sostanza meno riducente come p. es., i solfocianati. In questo caso la trasformazione del nitrato in nitrito è nulla od assai piccola, e la reazione quantunque si compia del pari a temperatura elevata, non è esplosiva.

La differenza di comportamento dei nitriti e dei nitrati, in questi casi, è degna di nota, ed appare ancora più rimarchevole inquantochè i nitrati differiscono dai nitriti per un atomo di ossigeno in più. Un fatto che ha qualche rassomiglianza con questo è noto da un pezzo e si riferisce ai clorati e perclorati. Anche queste due serie di sali differiscono per un atomo di ossigeno. Dei sali di potassio, il solo clorato si impiega nella preparazione delle miscele esplosive anche per il motivo che i perclorati sono molto più costosi e difficili a prepararsi puri. A questo proposito il Berthelot [1] fa osservare che il perclorato puro non esplode per l' urto o per riscaldamento come il clorato, e che le sue miscele con le sostanze organiche sono molto meno sensibili all'urto, all'attrito, all'azione degli acidi ecc. Esse s'infiammano più difficilmente ed abbruciano con maggiore lentezza. Il Berthelot spiega questa differenza ricorrendo ai dati termici che si riferiscono alla formazione di questi due sali. Potrebbe darsi che anche in certi miscugli contenenti perclorati, questi sali, in uua prima fase della reazione, vengano ridotti a clorati.

Io finora non ho potuto eseguire quelle esperienze empiriche che potrebbero servire a far conoscere la forza relativa dei miscugli contenenti nitrati o nitriti; tutti sanno che queste ricerche richieggono mezzi che sempre e dappertutto non si possono avere a disposizione.

I calcoli, per mezzo dei quali si può valutare approssimativamente la forza di un esplosivo, in questo caso sono poco istruttivi. Consideriamo p. es., due casi molto semplici, e supponiamo che nella polvere ordinaria i componenti sieno presi in modo che la combustione avvenga completa e che corrispondano a quelli richiesti dall'equazione [2]:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2 ,$$

(1) " Sur la force des matières explosives ", 1883, II, 321.

(2) Ostwald, Lehrbuch der Allg. Chemie, II ediz., vol. II, 228.

e che per un miscuglio contenente nitrito si abbia l'altra eguaglianza:

$$2KNO_2 + S + 2C = K_2S + N_2 + 2CO_2 .$$

Giovandosi dei dati della termochimica avremo, nel primo caso:

$2KNO_3$ =	2390 K	K_2S =	1012 K
S =	0 „	N_2 =	0 „
$3C$ =	0 „	$3CO_2$ =	2910 „
	2390 K		3922 K

differenza = 1532 K.

Nel secondo caso

$2KNO_2$ =	1774 K	K_2S =	1012 K
S =	0 „	N_2 =	0 „
$2C$ =	0 „	$2CO_2$ =	1940 „
	1774 K		2952 K

differenza = 1178 K.

Un grammo della polvere a base di nitrato svilupperà quindi 582 cal. mentre un grammo della polvere preparata col nitrito ne svilupperà soltanto 521 (1). Da queste cifre, la polvere col nitrato dovrebbe essere più forte dell' altra; esse non fanno prevedere le differenze da me osservate.

A questo riguardo bisogna però ricordare che il calore svolto non è sempre proporzionale alla forza di un esplosivo. Oltre al calore ed alla variazione di volume entra un altro fattore di grande importanza, e questo è la velocità con cui la reazione esplosiva si propaga. La durata più o meno grande di una reazione non cambia la quantità di calore svolta nella trasformazione completa di un dato peso di esplosivo; ma quando la trasformazione avviene con grande rapidità le pressioni iniziali raggiungono valori altissimi.

(1) Io ho preso il calore di formazione del nitrito disciolto; per il sale sodico questo valore sarebbe minore ancora.

È appunto dalla rapidità con cui la reazione si propaga e dalle pressioni iniziali che ne risultano che dipende la varietà di fenomeni esplosivi.

È noto infatti dalle esperienze di Abel ([1]) e dagli studii di Berthelot e di Roux e Sarrau ([2]) che la maggior parte degli esplosivi possono subire diversi ordini di esplosioni. Così la nitroglicerina, l' acido picrico ed il cotone fulminante accesi mediante un corpo in ignizione danno luogo all'esplosione di secondo ordine. I di cui effetti sono di gran lunga inferiori alla detonazione ([3]) che queste sostanze possono subire per mezzo di una capsula di fulminato di mercurio (esplosione di primo ordine). Lo stesso si osserva del pari per la polvere ordinaria. Essa non detona per mezzo del fulminato; impiegando però la nitroglicerina come detonatore iniziale, eccitata a sua volta per mezzo del fulminato, avviene l'esplosione di primo ordine e la polvere sviluppa una forza che è oltre quadrupla di quella dell'esplosione ordinaria.

Il Berthelot spiega questi diversi ordini di esplosioni ed ha immaginata a questo riguardo la teoria dell'onda esplosiva ([4]). Non è improbabile che i differenti ordini di esplosioni sieno anche accompagnati da fenomeni chimici diversi.

Si osserva infatti che le sostanze a costituzione molto semplice esplodono soltanto in un sol modo; così p. es., non si conoscono due differenti ordini di esplosione del fulminato di mercurio, e lo stesso vale probabilmente anche per il sale argentico dell' acido azotidrico e per l'acido azotidrico stesso. Sono le sostanze a costituzione o composizione piuttosto complicata quelle che di solito subiscono diversi ordini di esplosione.

E senza accennare agli esempii della nitroglicerina e dell'acido picrico, ricorderò che lo stesso avviene, secondo le osservazioni

([1]) Comp rend. **69**, 105; **78**, 1227.

([2]) Ibid. **79**, 757.

([3]) Dirò che si chiama *deflagrazione* una reazione viva accompagnata da fiamma; l' *esplosione* è una reazione violenta, con produzione di fiamma e di un rumore istantaneo; la *detonazione* è un'esplosione in cui gli effetti distruttori sono portati al loro massimo grado (Gody, " Traité des matières explosives ". Namur, 1893, pag. 6).

([4]) Loco citato, voi. I, pag. 88 e 133.

di Curtius (1), anche per il sale idrazinico dell' acido azotidrico

$$N_3H . N_2H_4 .$$

Questa sostanza infatti può ardere tranquillamente all'aria, mentre invece per mezzo del fulminato mercurico dà luogo ad una esplosione formidabile. Ora, si sa, che le esplosioni del fulminato mercurico possiedono in grado eminente anche la facoltà di dissociare i composti in sostanze più semplici od anche nei loro elementi. Così le interessanti esperienze di Bèrthelot hanno dimostrato che l'acetile p. es., ed il cianogeno, sebbeno sieno composti endotermici, non esplodono nè per riscaldamento, nè per contatto della fiamma, nè sotto l'influenza della scintilla elettrica, ma che invece facilmente detonano per mezzo del fulminato che li scinde nei loro elementi.

Non mi sembra percio inverosimile l'ammettere che anche nello sostanze complicate, in una prima fase, possa avvenire qualcosa di analogo; e che le detonazioni di primo ordine sieno accompagnate da speciali fenomeni di dissociazione. Così si potrebbe p. e., ammettere che l'azotidrato d'idrazina, sotto l'influenza del detonatore, in una prima fase, venga parzialmente scisso in idrazina ed acido azotidrico; e che appunto la detonazione dell'acido azotidrico sia quella che determina l'esplosione di primo ordine di questa interessante sostanza.

Per questo motivo mi sembrerebbe interessante di studiare anche il comportamento dei nitriti e dei nitrati rispetto alle esplosioni del fulminato, e di comparare fra loro le esplosioni di diversi ordini che possono subire i miscugli contenenti nitrati con quelli a base di nitriti

Bologna, Novembre 1894.

---

(1) Berl. Berichte XXIV, 3349.

Sopra le sostanze che contengono gli anelli $C_nN_2O_2$;

nota di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 15 giugno 1894*).

In una serie di ricerche pubblicate gli scorsi anni ([1]), ho avuto occasione di dimostrare come per azione dell' acido nitroso sopra alcuni composti non saturi della serie aromatica si formino prodotti i quali, per eliminazione di una molecola di acqua, danno origine a derivati che sono identici a quelli che si possono avere per ossidazione delle gliossime:

```
R . CH——CH . R₁            R . C——C . R₁          R . C——C . R₁
    |     |                    ||   ||                 ||   ||
    N . O . N    ——▷           N    N      ◁——         N    N
    |     |                    |    |                  |    |
    O———O                      O——O                    OH   OH
```

I prodotti che in tal modo si ottengono, contengono l' anello caratteristico:

```
  —C—C—
  //   \\
 N       N
  \     /
   O—O
```

il quale, in talune reazioni, presenta una resistenza che è superiore a quella dello stesso nucleo aromatico. Per ossidazione infatti dei perossidi:

```
CH₃ . C—C . R
     //   \\
    N       N    ,
     \     /
      O—O
```

in cui R rappresenta un residuo aromatico, ottenni l'acido:

```
CH₃ . C—C . COOH
     //   \\
    N       N    ,
     \     /
      O—O
```

([1]) Gazz. chim. XXII, 6, 445 e seg.

che è identico a quello che ho potuto preparare sinteticamente ossidando l'acido diisonitrosobutirrico (1) :

$$\begin{array}{ccc} CH_3 . C & — & C . COOH \\ \| & & \| \\ N & & N \\ | & & | \\ OH & & OH \end{array}$$

Oltre ai composti contenenti l'anello $C_2N_2O_2$ esiste una serie di altri derivati, in cui la catena :

$$\begin{array}{ccc} & O—O & \\ / & & \backslash \\ N & & N \\ \backslash\backslash & & // \end{array}$$

è chiusa da un numero variabile di atomi di carbonio, in modo da costituire altrettanti nuclei speciali :

$$C_nN_2O_2 \ .$$

I composti di questa natura si formano, in generale, per ossidazione delle diossime

$$C_n\begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow NOH \end{matrix} \longrightarrow C_n\begin{matrix} \nearrow N—O \\ \quad | \\ \searrow N—O \end{matrix}$$

e perciò vengono anche chiamati perossidi delle diossime. Possono ottenersi anche in altri modi, che per lo più si fondano sopra l'azione degli acidi nitrico e nitroso sulle sostanze organiche; alcuni di questi metodi entrano però nella cerchia di quello già accennato, perchè in molti casi, per azione di questi reattivi, come termini intermedi, si formano le diossime.

Il termine più semplice della serie :

$$\begin{array}{ccc} & C & \\ // & & \backslash\backslash \\ N & & N \\ | & & | \\ O & — & O \end{array}$$

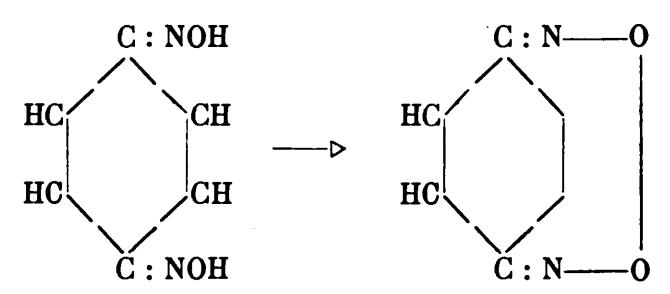
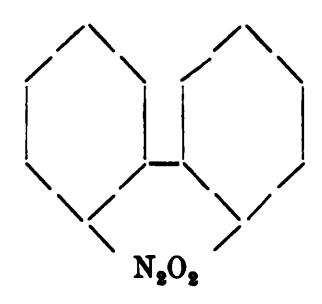
(1) Gazz. chim. XXIII, I, 436.

non si conosce ancora, come pure non è nota la diossima da cui si potrebbe immaginare derivato:

$$C\begin{matrix} \diagup N\,.\,OH \\ \diagdown N\,.\,OH \end{matrix} \; .$$

Delle sostanze contenenti il gruppo $C_2N_2O_2$ finora una sola è conosciuta, e questa è il perossido dell'etere diisonitrosoacetondicarbonico [1]:

$$\begin{array}{c} C_2H_5\,.\,CO_2\,.\,\underset{\|}{C}\,.\,CO\,.\,\underset{\|}{C}\,.\,CO_2\,.\,C_2H_5 \\ N.O—O.N \end{array}$$

Ai composti contenenti il nucleo $C_4N_2O_2$ si possono ascrivere i prodotti che si ottengono per ossidazione moderata delle chinondiossime:

Un derivato contenente il gruppo $C_4N_2O_2$ è stato ottenuto da Täuber per riduzione dell'ortodinitrodifenile [2]: in questo caso è però necessario ammettere che nel composto:

la disposizione delle valenze sia del tutto diversa, e che la catena

(1) Berl. Berichte XXVI, 997.
(2) Ibid. XXIV, 3081.

N_2O_2 non abbia più la disposizione normale

$$=N-O-O-N= .$$

I corpi appartenenti a queste differenti categorie di derivati, presentano nel loro comportamento molte analogie, ma in alcune reazioni mostrano pure delle notevoli differenze.

Il nucleo $C_2N_2O_2$ è, in generale, il più stabile di tutti e specialmente rispetto ai mezzi di ossidazione. La maggior parte di queste sostanze si disciolgono inalterate negli acidi minerali concentrati: se questo fatto si debba attribuire a deboli proprità basiche di questo anello non si può ancora asserire con sicurezza.

Rispetto ai mezzi di riduzione tutti i perossidi si mostrano oltremodo sensibili. A seconda delle condizioni dell' esperienza e dei riduttori che s' impiegano si possono ottenere le diossime, le loro anidridi (azossazoli), oppure prodotti di una riduzione più profonda. Per ottenere le diossime è necessario impiegare la quantità calcolata d'idrogeno (1).

Il perossido :

$$C_3N_2O_3(COO \, . \, C_2H_5)_2 \quad ,$$

del pari stabilissimo rispetto all' acido nitrico concentrato, è di gran lunga più sensibile all' azione dei riducenti che non l' anello esatomico $C_2N_2O_2$.

Esso viene attaccato con la massima facilità anche dai riducenti più deboli. In questo caso però, come primo prodotto di riduzione, invece della diossima si forma un derivato della sua anidride e l'anello di sette atomi si trasforma in un anello di sei. Tale comportamento rende molto probabile che anche in questo caso, alla diossima che dapprima si forma, spetti la configurazione :

```
        CO
       /  \
      /    \
   —C      C—
    ||      ||
   N.OH  HO.N
```

In modo analogo, rispetto ai riducenti, si comportano i perossidi

(1) A. Angeli, Gazz. chim. XXII, II, 473.

delle p-chinondiossime ed essi rigenerano del pari, con tutta facilità, le diossime primitive. Per ossidazione forniscono invece i dinitroderivati. L'anello $C_4N_2O_2$ non è quindi stabile agli ossidanti energici.

Interessante è il comportamento dei perossidi rispetto ai mezzi alcalini. Ho già avuto occasione di far osservare come per azione della potassa alcoolica i perossidi delle gliossime:

```
R . C—C . CH3
   //   \\
  N       N   ,
   \     /
    O — O
```

in cui R indica un residuo aromatico, vengano facilmente trasformati in isomeri che possiedono caratteri del tutto differenti. In questa trasformazione bisogna necessariamente ammettere che la catena venga dapprima aperta fra i due atomi di ossigeno. Siccome i composti che in tal modo si formano contengono un residuo NOH, ed il radicale aromatico non prende parte alla metamorfosi, giacchè anche quando è completamente sostituito la trasformazione avviene egualmente, così bisogna supporre che un idrogeno del gruppo metilico abbia concorso alla formazione dell' ossidrile ossimico.

Ammettendo che la scissione del nucleo sia accompagnata dall'addizione di una molecola o di acqua (o dell'alcali), come prodotto intermedio si avrà il composto:

```
R . C ——— C . CH2 . H
    ||      ||          ,
  NO.OH   N.OH
```

il quale eliminando una molecola d' acqua, con formazione di un nuovo anello chiuso, darebbe origine alla nuova sostanza

```
R . C . C(NOH) . CH2
    ||            |     .
    N ——————————— O
```

Anche i perossidi contenenti l'anello $C_3N_2O_2$, per azione degli alcali, subiscono una trasformazione che ha molta rassomiglianza con la

precedente. Così per es. il perossido dell' etere diisonitrosoacetondicarbonico, per tale trattamento, dà con tutta facilità l'isossazolo:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \,.\, CO_2 \,.\, \underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N}{C} \,.\, (OH) = \underset{\displaystyle | \atop \displaystyle O}{C} \,.\, CO_2 \,.\, C_2H_5 \end{array} \quad (N\text{———}O) \; .$$

Pechmann, che ha scoperta questa reazione, dice che un gruppo NO viene eliminato allo stato di acido nitroso per scissione idrolitica, e che la catena aperta poi si chiude per formare un anello a cinque atomi. L'ipotesi di Pechmann, se esprime l' andamento finale della reazione, non dà però ragione del meccanismo secondo il quale si compie. A me sembra che questa trasformazione si possa del pari interpretare bene, ammettendo che anche in questo caso l' anello $C_3N_2O_2$ dapprima venga scisso per addizione di una molecola d'acqua, in presenza dell'alcali, per dare il composto intermedio :

$$-\underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N\,.\,OH}{C} \,.\, CO \,.\, \underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle NO\,.\,OH}{C}- \; ,$$

il quale per trasposizione degli atomi potrà mutarsi nell'isomero:

$$-\underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle NOH}{C} \,.\, CO \,.\, \underset{\displaystyle | \atop \displaystyle NO_2}{CH}- \; .$$

Da tale prodotto, in presenza di alcali, è chiaro che potrà eliminarsi una molecola di acido nitroso, con formazione di un nuovo anello

$$-\underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N\,.\,OH}{C} \,.\, CO \,.\, \underset{\displaystyle | \atop \displaystyle NO_2}{CH}- \;\longrightarrow\; -\underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N}{C} \,.\, CO \,.\, \underset{\displaystyle | \atop \displaystyle O}{CH}- \;(N\text{——}O)\;\longrightarrow\; -\underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N}{C} \,.\, C(OH) = \underset{\displaystyle | \atop \displaystyle O}{C}- \;(N\text{——}O) \; .$$

Questa interpretazione d' altra parte, non è senza esempio, e la possibilità che il gruppo nitrico possa eliminarsi assieme all' idrogeno ossimico, al pari degli alogeni, è dimostrata da alcune interessanti ricerche eseguite recentemente da V. Meyer e dai suoi allievi. V. Meyer ha trovato infatti (1) che dall'ossima dell'orto-

(1) Berl. Berichte XXV, 1498 e seg.

nitrobenzofenone, in presenza di alcali, si elimina con grande facilità acido nitroso con formazione di fenilindossazene:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(NOH)\,.\,C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\right. = NO_2H + C_5H_4\left\langle\begin{matrix} C\,.\,C_6H_5 \\ \| \quad N \\ O \end{matrix}\right\rangle \quad .$$

La stessa trasformazione avviene molto probabilmente anche in un altro caso da me studiato (1).

Ossidando con prussiato rosso in soluzione alcalina, la diossima del dibenzoilfurazano

$$C_6H_5\,.\,C(NOH)\,.\,(C_2N_2O)\,.\,C(NOH)\,.\,C_6H_5\,,$$

ho potuto notare la formazione di una sostanza alla quale ho attribuita la costituzione

$$\begin{matrix} C_6H_5\,.\,C(C_2N_2O)CH\,.\,C_6H_5 \\ \| \qquad\quad | \\ N\text{———}O \end{matrix} \quad .$$

Anche qui si può ammettere che in una prima fase la diossima venga ossidata a perossido:

$$\begin{matrix} C_6H_5\,.\,C\,.\,(C_2N_2O)C\,.\,C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ NO\text{———}ON \end{matrix} \quad ,$$

il quale, in presenza dell'alcali, potrà subire le trasformazioni rappresentate dagli schemi:

$$\begin{matrix} -C\,.\,(C_2N_2O)\,.\,C- \\ \| \qquad\qquad \| \\ NO\text{———}ON \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -C\,.\,(C_2N_2O)\,.\,C- \\ \| \qquad\qquad \| \\ NOH \qquad NO\,.\,OH \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} -C\,.\,(C_2N_2O)\,.\,CH- \\ \| \qquad\qquad | \\ NOH \qquad NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -C\,.\,(C_2N_2O)\,.\,CH- \\ \| \qquad\qquad | \\ N\text{————}O \end{matrix}$$

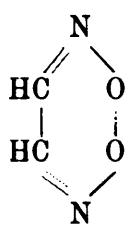
Il caso come si vede è analogo al precedente (2).

(1) Berl. Berichte XXVI, 529.

(2) Queste reazioni dimostrano come talvolta anche dai perossidi, in cui i

Queste trasformazioni dimostrano che mentre i derivati contenenti gli anelli $C_2N_2O_2$ e $C_3N_2O_2$ sono stabili, quelli contenenti il nucleo $C_4N_2O_2$ sono molto più labili ed esistono di preferenza in speciali condizioni. I perossidi delle p-chinondiossime presentano una certa stabilità, e questo dipende probabilmente dalla configurazione speciale dei quattro atomi di carbonio che entrano nella loro catena.

Ne risulta quindi che i composti contenenti i nuclei $C_nN_2O_2$, se hanno comune il loro modo di formazione, tuttavia nel loro comportamento possono presentare differenze notevoli.

Il più stabile fra tutti è, senza dubbio, l'anello esatomico $C_2N_2O_2$, ed a questo riguardo si può fin d'ora asserire che sulla sua stabilità avranno grande influenza anche i due radicali che saturano le valenze del carbonio. È prevedibile che il meno stabile di questi derivati sarà il perossido più semplice:

Secondo alcuni questo perossido altro non sarebbe che l'acido fulminico, che ancora non si conosce allo stato libero.

Per quanto riguarda la costituzione di questa interessante sostanza, oramai probabilmente non c'è da scegliere fra le due formole:

$$\begin{array}{l} C = N\,.\,OH \\ \| \\ C = N\,.\,OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} HC = N{-}O \\ \;|\qquad\quad\;\; | \\ HC = N{-}O \end{array}\,.$$

due atomi di azoto sono attaccati al carbonio, per trattamento con alcali, si possono avere dei nitriti, con altrettanta facilità come farebbero gli eteri dell'acido nitroso. Il fornire nitriti, per azione degli alcali, non è quindi una proprietà caratteristica degli eteri nitrosi. Questo fatto importante è da tenersi presente specialmente quando si tratti di stabilire la costituzione dei composti che gli ossidi dell'azoto possono formare con le sostanze organiche.

La prima è quella proposta da Steiner [1] e da Scholl [2], la seconda è quella che preferisce Hollemann [3].

È però evidente che se anche fossero note le sostanze corrispondenti alle due formole, il loro comportamento dovrebbe avere molta analogia, e molti dei prodotti di decomposizione sarebbero comuni ad entrambe. Per questo motivo Hollemann ammette anche che l'acido fulminico possa, a seconda delle condizioni, reagire secondo l'una o l'altra formola.

Senza voler ricordare gli argomenti che parlano in favore dell'una o dell'altra ipotesi, mi limiterò ad accennare ad una reazione che si spiega egualmente bene con le formole citate, ed è appunto quella che aveva condotto Kekulé ad ammettere che l' acido fulminico sia il nitroacetonitrile. È noto infatti che per azione del cloro in presenza dell' acqua, dal fulminato di mercurio si ottiene cloruro di cianogeno e cloropicrina. Anche in questo caso si potrebbe supporre che, date le condizioni della reazione, l' anello venga scisso per addizione di una molecola d' acqua, per poi trasformarsi:

$$\begin{array}{l} HC = N-O \\ | \qquad\quad | \\ HC = N-O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH = NO\,.\,OH \\ | \\ CH = NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\,.\,NO_2 \\ | \\ CH = NOH \end{array} .$$

Dall' ultimo termine, l' ossima della nitroacetaldeide, per eliminazione di una molecola d' acqua, si arriverebbe al nitroacetonitrile

$$CN\,.\,CH_2\,.\,NO_2$$

oppure a suoi derivati.

La stessa trasformazione si può anche spiegare mediante la formola di Steiner, ammettendo che l' acido fulminico, in una prima fase, per azione del cloro in presenza di acqua, assuma la forma del perossido.

Bologna, maggio 1894.

(1) Berl. Berichte XVI, 1484.
(2) Habilitationschrift, München 1893.
(3) Berl. Berichte XXVI, 1403.

Sui coefficienti di affinità dei solfuri alchilici per gli joduri alchilici;

nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 25 maggio 1894*).

In un mio precedente lavoro [1] ho riassunto i fatti che stavano pro e contro l'ipotesi di una diversità fra le valeuze dello solfo, ed ho mostrato come questa ipotesi non sia del tutto destituita di fondamento, malgrado che fino ad ora non si sieno ottenuti isomeri che chiamerò di valenza i quali solo potevano darne una dimostrazione rigorosa.

In un'altra mia Nota [2] ho accennato alla possibilità di chiarire l'importantissimo argomento servendosi della velocità di reazione e cioè studiandola nei casi indicati dalle reazioni seguenti :

$$JC_2H_5 + S(CH_3)_2 = JS\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{matrix} \qquad (I)$$

$$JCH_3 + S\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} = JS\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix} \qquad (II)$$

$$JC_2H_5 + S\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} = JS\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix} \qquad (III)$$

$$JCH_3 + S(C_2H_5)_2 = JS\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix} \qquad (IV)$$

Infatti dai lavori di Klinger e Maassen [3] si è dimostrata l'i-

(1) " Sopra alcuno tetine isomare ". Gazz. chim. XXIII, anno 1893, vol. I, pag. 493.

(2) " Sulla velocità di reazione tra il joduro d'etile e il solfuro d'etile ecc. ". Gazz. chim. XXIV. vol. I, anno 1894, pag. 170.

(3) " Ueber einiger Sulfinverbindnngen und die Valenzen des Schwefels ". Liebig's Annalen CCXLIII, pag. 193. Anno 1888.

dentità dei caratteri fisici e cristallografici del joduro di dimetiletilsolfina e di alcuni suoi sali doppi, tanto quando lo si otteneva con la (I) che con la (II) reazione e così pure del joduro di dietilmetilsolfina e de' suoi derivati tanto se ottenuti con la reazione (III) che con la (IV).

Questa prova che sarebbe sufficiente nei casi di isomeria ordinari non lo è per questo caso speciale. Perchè questa isomeria, della quale non si conosce alcun caso veramente sicuro, potrebbe, invece che con le ordinarie differenze di caratteri fisici, manifestarsi con una diversa capacità di reagire dei costituenti fra loro, durante la formazione.

Ora queste solfine, nell'ipotesi di una diversità fra le quattro valenze dello solfo, dovrebbero differire solo per la valenza occupata dai diversi gruppi. Difatti è evidente che l'etile nella (I) non occuperebbe la stessa valenza che nella (II), e così pure il metile nella (III) non occuperebbe la stessa valenza del metile nella (IV). Dunque, sempre nell'ipotesi accennata, è naturalo che se il gruppo alchilico si unirà a preferenza con una che con un' altra valenza dello solfo si avrà, a parità di temperatura, una maggior velocità di formazione del joduro solfinico quando il gruppo potrà occupare il posto preferito senza spostarne un altro che già lo oocupa.

Partendo appunto da tale concetto ho intrapreso lo studio di questa velocità di reazione.

Dovetti operare a temperatura bassa (0°) onde non incorrere negli errori che possono produrre le reazioni secondarie, per le quali si finisce ad avere la sostituzione dei gruppi alchilici più alti con i più bassi.

La temperatura venne mantenuta con ghiaccio finamente pesto in un apparecchio dal quale poteva scolare l'acqua.

Il metodo è identico a quello da me seguito per la determinazione della velocità di formazione della trietilsolfina e descritto nella mia Nota sopra accennata.

Il tempo venne misurato in ore. Il calcolo venne fatto con la solita equazione delle reazioni bimolecolari, che, nella sua espressione finale, si riduce, come è noto, a

$$\frac{1}{t} \frac{x}{A - x} = AC$$

dove x rappresenta la quantità trasformata su 100 parti di mi-

scuglio equimolecolare, A = 100 rappresenta il miscuglio equimolecolare primitivo, t il tempo in ore.

In un caso ho dovuto, in causa della grande velocità di formazione, sottrarre alla quantità trasformata e al tempo un coefficiente iniziale.

Il solfuro di etile bolliva a 92° (corr.) alla pressione di 755 mm. a zero.

Il solfuro di metile bolliva a 37°,5 (colonna nel vapore) alla pressione di 758 mm. a 0°.

Il solfuro di metiletile preparato secondo il metodo di Krüger bolliva a 66°,5-67°,5 (colonna nel vap.) alla pressione di 763 mm. a 0°.

Il joduro d'etile bolliva a 72°,5-73°,5 (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 762,2 a 0°.

Il joduro di metile bolliva a 43° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 763 a 0°.

Joduro di dimetiletilsolfina.

Dal solfuro di metile e joduro d'etile—$S(CH_3)_2 + JC_2H_5 = JS \begin{matrix} C_2H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}$

temperatura = 0°

A = 100

Tempo in ore	Peso del miscuglio in grammi	Peso del joduro formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
260	1,4361	0,0850	5,92	0,06292	0,000241
290	„	0,1134	7,89	0,08565	0,000295
330	„	0,1221	8,50	0,09290	0,000281
354	„	0,1308	9,10	0,10011	0,000282
548	„	0,1635	11,38	0,12841	0,000234

media delle AC = 0,00027

Dal solfuro di metiletile e joduro di metile—$S \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} + JCH_3 = JS \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$

La grande velocità di formazione mi obbligò in questo caso a

sottrarre la quantità formatasi nelle prime tre ore, tenendo così conto del coefficiente iniziale che per tre ore è 0,04142 :

temperatura = 0°

A = 100

Tempo in ore	Peso del miscuglio	Peso del joduro formatosi	x percentuale	$\frac{x}{A-x}$	AC
15	1,4466	0,2163	14,98	0,17619	0,01174
20	"	0,2768	19,13	0,23655	0,01182
23	"	0,3074	21,24	0,26968	0,01172
46	"	0,5798	40,08	0,66889	0,01236
64	"	0.6671	46,42	0,86636	0,01353
				media delle AC =	0,01223

Joduro di dietilmetilsolfina.

Dal joduro di etile e solfuro di metiletile—$S\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}+JC_2H_5=JS\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$

temperatura = 0°

A = 100

24	1,3664	0,0058	0,42	0,00421	0,00017
50	"	0,0081	0,59	0,00592	0,00012
74	"	0,0139	1,02	0,01030	0,00014
115	"	0,0209	1,52	0,15530	0,00013
				media delle AC =	0,00014

In questa reazione si mette in libertà una piccola quantità di jodio trascurabile nelle determinazioni sopra esposte, ma che per tempi lunghi colora la massa in rossastro. Questa eliminazione di jodio è ancora più sensibile con l'elevazione di temperatura, come appare dalle determinazioni fatte alla temperatura del vapor d'etere, 36°, che qui sotto riporto. Ora non potendo escludere assolutamente che da questa reazione secondaria venga sensibilmente modificata la reazione principale che si considera, non ho creduto di estendere a tempi lunghi e a temperature più elevate lo studio di detta reazione :

temperatura = 36°

A = 100

4	1,3592	0,0232	1,70	0,17290	0,00432
25	"	0,1693	12,45	0,14233	0,00570
48	"	0,3371	24,80	0,32978	0,00686
				media delle AC =	0,0562

Dal joduro di metile e solfuro d'etile—$S(C_2H_5)_2 + JCH_3 = JS\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$

4	1,3700	0,0371	2,71	0,02785	0,00696
5	1,3707	0,0440	3,21	0,03316	0,00668
20	„	0,1670	12,18	0,13869	0,00693
26	„	0,2111	15,40	0,18203	0,00700
30	„	0,2482	18,11	0,22115	0,00773
				media delle AC =	0,00697

Riassumendo dunque, le medie delle costanti trovate alla temperatura di 0^0 sono le seguenti :

	AC
$JC_2H_5 + J(CH_3)_2 = JS\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}$	0,00027
$JCH_3 + S\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} = JS\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$	0,01223
$JC_2H_5 + S\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} = JS\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$	0,00014
$JCH_3 + S(C_2H_5) = JS\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$	0,00697

Dall' osservazione dei numeri che ho così ottenuto appare evidentissima la diversa velocità di formazione degli stessi joduri solfinici a seconda del modo con cui si ottengono. È questa una prova decisiva in favore della diversità delle valenze dello solfo ? Io non lo credo, quantunque i risultati non sieno del tutto scoraggianti.

Difatti si vede che i numeri più grandi della velocità di formazione si hanno in quei casi dove vi è il joduro di metile in reazione; è dunque naturale pensare che la diversità di velocità sia piuttosto causata dalla diversità del joduro che reagisce invece che dalla diversità delle valenze dello solfo. Questa spiegazione è la più sem-

plice e la più attendibile, però non esclude completamente l'altra poichè tutte due le cause potrebbero concorrere a dare lo stesso risultato, specialmente se si riflette che in una ipotesi o nell'altra doveva essere certamente il composto più metilato o avente dei metili in reazione quello che si doveva formare coi maggiore velocità; perchè, come ho fatto rilevare in altra mia Nota, mentre è facile fissare all' atomo di solfo un residuo alchilico più basso quando questo è già legato ad un altro più elevato la reazione inversa non avviene o quasi; e così pure nelle solfine si osserva una tendenza al composto contenente un numero minore di atomi di carbonio.

Se questi fatti sieno poi causa o conseguenza è difficile determinarlo. Una certa idea però si può avere vedendo il comportamento di detti joduri in altre reazioni.

Dallo studio fatto da W. Hecht, M. Conrad e C. Brückner sulla velocità di formazione degli eteri dagli alcoolati e joduri alchilici, tolgo i seguenti numeri [1] :

		AC 24°	AC 30°
Etilato sodico con	joduro di metile	0,03136	0,06487
	joduro di etile	0,002477	0,05124
Metilato sodico con	joduro di metile	0,007507	0,01571
	joduro di etile	0,001167	0,02414

Anche qui si vede come la reazione sia molto più veloce quando vi è lo joduro di metile in reazione.

Nel lavoro di Menschutkin sulla velocità di reazione degli alchili alogenati colle ammine organiche [2] venne determinata quella di varî joduri alchilici con la trietilammina. L'operazione venne fatta in soluzione di 15 volumi di benzolo e alla temperatura di 100°

		AC
trietilammina	joduro di metile	0,665
	joduro di etile	0,00584

(1) " Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten ". Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. IV, pag. 273, anno 1889.

(2) " Beiträge zur Kenntniss der Affinitätskoeffizienten ecc. ". Zeitschr. für Physik. Chem. vol V, pag. 589, anno 1890.

Anche qui è sempre lo joduro di metile quello che ha la maggior velocità di reazione. Però nei casi considerati da Hecht, Conrad e Brükner la reazione è affatto diversa da quella da me studiata. Nella formazione degli eteri è una doppia decomposizione che avviene: mentre la formazione delle solfine è una vera addizione, piuttosto del tipo considerato dal Menschutkin, ma però da questo ancora molto diverso, perchè è in un caso il joduro di trietilmetilammonio che si forma mentre nell'altro è quello di tetraetilammonio, e poi la reazione si operò in soluzione.

Del resto, dando anche la dovuta parte all'influenza del joduro alchilico nell'accelerazione, resta sempre strano il comportamento così diverso dei due joduri nella formazione dello stesso composto; qui dove non si può parlare di dissociazione elettrolica e dove non si può ammettere l'azione disgregante del solvente.

Resta dunque difficile escludere assolutamente che anche il solfuro che apparentemente dovrebbe restare inalterato non prenda parte alla reazione e in questo caso la sua parte di influenza non potrebbe attribuirsi che alla diversa posizione che i gruppi andrebbero a prendere; però su questo argomento solo ulteriori studi potranno permettere di concludere.

Lasciando per ora da parte la questione della diversità delle valenze si può considerare l'azione degli joduri alchilici sopra i solfuri alchilici nello stesso modo di quello degli acidi sopra le basi, dal punto di vista dello spartimento di una base fra due acidi o viceversa.

È noto che si può prevedere *a priori* come si distribuirà una base fra due acidi con la nota formola [1]

$$\sqrt{\frac{C}{C_1}} = \frac{\xi}{1-\xi}$$

dove C e C_1 sono le costanti di velocità di reazione dei due acidi con la base che si considera e ξ la quantità trasformata.

L'impiego di questa formola per stabilire come un solfuro si spartisce fra due joduri o un joduro fra due solfuri mi sembra un'applicazione interessante della teoria generale; la quale, estesa

[1] W. Ostwald. Lehrbuch der Allg. Chemie, 1ª edizione, vol. II, pag. 778.

con opportuni studii a molti casi, potrà dare importanti risultati in chimica organica, offrendo il modo di prevedere in gran parte l'andamento di una reazione e di mettersi perciò nelle condizioni di avere un miglior rendimento nella preparazione di un prodotto.

Prendendo per esempio il solfuro di metiletile e gli joduri di metile e d'etile, dato un miscuglio equimolecolare dei tre composti si potrà prevedere la quantità di joduro di dimetiletilsolfina e di dietilmetilsolfina che si formerà.

Difatti, sostituendo alla formola i valori si avrà:

$$\sqrt{\frac{0,01223}{0,00014}} = \frac{\xi}{1-\xi}$$

da cui si ha $\xi = 0,9032$.

Per cui per 100 parti di solfuro di metiletile 90,32 si uniranno con lo joduro di metile per dare lo joduro di metiletilsolfina e 9,68 con joduro di etile dando la dietilmetilsolfina.

In questo caso speciale, siccome la determinazione dei due joduri solfinici non si può fare che col metodo indiretto, determinazione del peso del miscuglio dei due joduri e peso del jodio totale, ed i pesi molecolari non differiscono fra loro che di 14, la verifica sperimentale non è possibile; ma conto di ritornare sull'argomento, e di mostrare l'utilità di questa applicazione della cinetica chimica.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Marzo 1894.

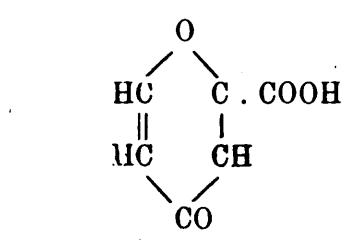
Ricerche nel gruppo del pirone.
IV. Sopra una sintesi dell'acido comenico e sull'acido cloropiromeconico;

di **A. PERATONER** e **R. LEONE.**

(*Giunta il 22 giugno 1894*).

Il rapporto che passa fra i derivati del pirone e quelli dell'acido meconico (acidi comenico e piromeconico) fu stabilito da Ost [1],

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2] **29**, 57.

il quale facendo agire il percloruro di fosforo sull'acido comenico, $C_5H_3O_3 . COOH$, ottenne gli acidi mono- e biclorocomanico che per riduzione con acido jodidrico fornirono l'acido comanico

L'acido comenico sarebbe quindi a considerarsi come carboacido dell'ossipirone ed Ost attribuisce ai tre derivati in parola le formule

$C_5H_3O_2 . OH$	$C_5H_2O_2 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$	$C_5HO_2 \begin{cases} OH \\ COOH \\ COOH \end{cases}$
Acido pirocomenico	Acido comenico	Acido meconico

mettendo per tutte in evidenza un ossidrile comune. Ma la presenza di questo ossidrile è, almeno per gli acidi comenico e piromeconico, dimostrata tutt' altro che rigorosamente; la si suppone per ispiegare il fatto che i due acidi cennati danno dei sali neutri, rispettivamente del tipo

$$C_5H_2O_3 \begin{cases} Ca \\ | \\ COO \end{cases} \ (^1) \quad e \quad C_5H_3O_3 . K \ (^2)$$

e forniscono degli eteri acetilici

$$C_2H_3O_2 . C_5H_2O_2 . COOC_2H_5 \ (^3) \quad e \quad C_5H_3O_2 . O_2H_3C_2 \ (^4).$$

Però questi composti, specialmente i derivati dell'acido piromeconico, sono assai poco stabili, gli eteri acetilici sono immediatamente scissi dall'acqua e di eteri alchilici corrispondenti non si è riuscito

(1) Jhlée, Annalen **183**, 131

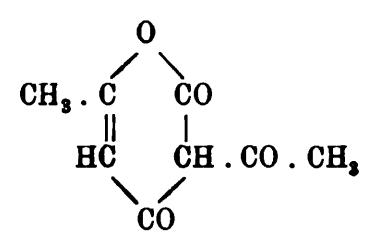
(2) Ost, Journ. f. prakt. Chem. **19**, 181.

(3) Reibstein, Journ. f. pr. Ch. [2] **24**, 277.

(4) Ost, loco citato.

a prepararne alcuno (¹), nel mentre l'acido meconico dà con facilità un etere trietilico (²); comportamento questo che non riconfermerebbe al certo l'esistenza dell'ossidrile a funzione acida negli acidi comenico e piromeconico. Sempre supponendo che i tre acidi non differiscano fra loro che per il numero di carbossili contenenti nella molecola, si potrebbe in certo modo darsi ragione del diverso funzionamento dell'ossidrile comune ammettendo che per la presenza appunto dei gruppi COOH aumentino le proprietà acide di questo ossidrile.

Ma sarebbe pure possibile che l'acido piromeconico non contenga lo stesso nucleo degli acidi comenico e meconico, poichè formandosi il primo dai secondi solamente sopra 260⁰ non può a priori escludersi una trasposizione molecolare a temperature così elevate. L'acido comenico invece dovrebbe essere costituito analogamente al meconico ottenendosi da questo per eliminazione di un carbossile a temperature relativamente assai basse.

Finalmente non sarebbe illecito di considerare l'acido piromeconico come un composto dichetonico sul tipo dei ciclo-chetometileni (³); con questo modo di vedere si accorderebbero le proprietà dell'acido analoghe a quelle della diidroresorcina recentemente studiata da Merling (⁴). Solamente non potrebbe spiegarsi la proprietà dell'acido piromeconico di non dare un composto ossimico con l'idrossilammina (⁵). Epperò noi sappiamo che il carbonile del nucleo pironico non reagisce con l'idrossilammina (⁶), e l'acido deidroacetico pur contenendo 3 carbonili secondo la formola di Feist (⁷)

(¹) Jhlée, Ost, loco citato. — Per una preparazione *indiretta* di un etère dietilcomenico confr. Mennel, Journal f. pr. Ch. [2] **26**, 458.

(²) Mennel, loco citato.

(³) Beilstein, III ediz. voi. **1**, pag. 626.

(⁴) Annalen **278**, 20.

(⁵) Odernheimer, Berichte **17**, 2087.

(⁶) Meyer, Berichte **17**, 1061.

(⁷) Annalen **257**, 272.

non dà che una monossima (1) in cui il gruppo isonitroso forse si trova nella catena laterale.

Come si vede adunque la costituzione dell'acido pirομeconico è tutt' altro che certa e non può arrecare meraviglia che in molti trattati alla sua formola sia apposto il punto interrogativo.

Noi quindi continuando le ricerche sui derivati del pirone che uno di noi aveva iniziato alcuni anni or sono (2), ci siamo occupati anzitutto dell'acido piromeconico. Nella presente nota comunichiamo i primi risultati delle nostre esperienze, le quali se ancora non risolvono il problema della costituzione di questo acido, ne rischiarano alcuni punti.

E prima d'ogni altra cosa ci è sembrato importante di studiare l'azione dell'acido carbonico, onde vedere se si potesse pervenire ad un derivato carbossilico, la cui formazione per l' analogia con quella degli ossiacidi aromatici dell'acido α-pirrolcabonico (3), avrebbe parlato in favore della funzione fenolica dell' acido piromeconico; sarebbe inoltre riuscito di sommo interesse il paragone fra un earboacido sintetico e quelli finora conosciuti (comenico, meconico). Diciamo subito che con molti stenti siamo riusciti ad avere un carboacido e che abbiamo potuto identificarlo come acido *comenico*. Abbiamo in secondo luogo fatto agire sull' acido piromeconico il cloruro di solforile ottenendo un acido monocloro-piromeconico.

Acido piromeconico. — I varii autori che lavorarono su questo acido lo preparavano per distillazione del meconico in storte a fuoco nudo. Ost (4) partendo da alcuni chilogrammi dell'acido meconico che riscaldava in storte di ferro otteneva sopra 7 parti di questo 1 parte di acido piromeconico, cioè 32 % del rendimento teoretico. Come noi, non tutti saranno al caso di preparare sopra quantità così considerevoli come Ost; crediamo quindi utile di descrivere la nostra preparazione che non solo fornisce un prodotto purissimo e con ottimo rendimento, ma permette altresì di isolare allo stato di purezza l'acido comenico che sempre si forma assieme al piromeconico (5).

(1) Perkin, Chem. Soc. 51, 493.
(2) Gazz. chim. XXI, I, 283.
(3) Ciamician e Silber, Gazz. chim. XIV, 162, 264.
(4) Loco citato.
(5) Ost, Jhlée, loco citato.

Un tubo di combustione si piega ad angolo retto in modo da avere una branca di circa 15 centim., nell'altra più lunga si pongono, a seconda delle dimensioni, 5 a 10 grammi di acido meconico cristallizzato e si introduce il tubo in un bagno per lega, rettangolare, vuoto, talchè la branca più lunga sporga per 20-25 centim. da un foro largo nella parete più stretta. Sul lato esterno è qui ribadito un piccolo cono, anche esso di lamiera di ferro, per il quale passa il tubo a combustione; riempendo tutto lo spazio interno fra cono e tubo con amianto si ottiene una chiusura perfetta per il bagno di lega. Si riscalda dapprima senza lega a 180-200^0 coprendo il bagno e facendo entrare dalla branca corta del tubo anidride carbonica secca, la quale trasporta l' acqua di cristallizzazione dell'acido meconico. Asciuttato con carta il tubo sporgentesi versa nel bagno la lega fusa preventivamente, si eleva rapidamente la temperatura al di sopra di 260^0 e nel contempo si aumenta la corrente di anidride carbonica. Dopo circa $^1/_4$ d' ora, durante il quale la temperatura si porta lentamente a 300-310^0, non depositandosi più cristalli nella parte sporgente del tubo, si toglie la lega ancora fusa e si può subito continuare l'operazione con altre porzioni di acido meconico nel modo descritto. I tubi impiegati possono servire varie volte.

Essendo gli acidi meconico e comenico del tutto insolubili nel cloroformio che scioglie invece molto facilmente il piromeconico, questo si può separare purissimo mediante il detto solvente. Il contenuto dei tubi si lava prima più volte con cloroformio caldo, indi con acqua bollente che estrae l' acido comenico; le soluzioni filtrate e concentrate lasciano depositare i due acidi allo stato di purezza, ma leggermente colorati; ricristallizzandoli però una volta dagli stessi solventi si hanno incolori. Per l' acido piromeconico abbiamo usato la precauzione di sublimarlo ancora fra grandi vetri d'orologio ottenendolo completamente scevro di acido comenico.

Gr. 0,2119 di sostanza fornirono gr. 0,4149 di anidride carbonica e gr. 0,0693 di acqua.

E per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_5H_4O_3$
C	53,40	53,57
H	3,63	3,57

Operando nel modo detto, infra 3 o 4 giorni da gr. 200 di acido meconico si ricavano in media gr. 50 di acido piromeconico puro (57 % del rendimento teorico) e gr. 21 di acido comenico (40 % della teoria) carbonizzandosi solamente una piccola parte dell'acido meconico.

Per il punto di fusione dell'acido piromeconico possiamo riconfermare le osservazioni di Ost: l'acido purissimo fonde costantemente a 117°, ma bastano tracce di acido comenico per elevarne la temperatura di fusione a 119 e 120°.

Abbiamo determinato col metodo di Raoult il peso molecolare dell'acido piromeconico per togliere un dubbio già espresso Ost e che questi non potè risolvere direttamente: se cioè all'acido non sia da attribuirsi la formola doppia, la quale spiegherebbe agevolmente la formazione dei piromeconati acidi, $C_5H_3O_3 . Na + C_5H_4O_3$. L'esperienza in cui operammo con soluzione acetica dell'acido conduce alla formola semplice ehe sempre si è ammessa.

Concentrazione	Abb. termom.	Coefficiente	Peso molecolare
1,3519	0°,44	0,3254	118
1,3884	0°,45	0,3241	120

Per $C_5H_4O_3$ si calcola il peso molecolare = 112.

Azione dell'anidride carbonica. — Dei numerosi tentativi infruttuosi che abbiamo fatto per ottenere un carboacido dall'ossipirone vogliamo accennare solamente a uno. Quando nell'acido piromeconico riscaldato a circa 150° in corrente di anidride carbonica si fanno cadere dei pezzetti di sodio, ha luogo una reazione violentissima con sviluppo di luce ed eliminazione di gaz che trasporta grande quantità di nero fumo; l'acido resta decomposto profondamente. Esso per la sua grande alterabilità in generale non si presta ad esperienze in cui devesi riscaldare molto.

Un risultato però lo avemmo riscaldando il piromeconato neutro di sodio in corrente di anidride carbonica sotto la pressione di 1-1 $^1/_2$ atmosfera.

Il *sale sodico neutro* occorrente si ha difficilmente puro per saturazione dell'acido con idrato sodico (1). Tuttavia ottenemmo un

(1) Ost, loco citato.

prodotto adatto allo scopo sciogliendo l'acido nella quantità esattameate calcolata di soluzione titolata d'idrato sodico e lasciando evaporare a secco nel vuoto sopra acido solforico e fuori del contatto della luce. Il sale secco, di aspetto cristallino e di colore giallastro, non eliminava più che piccole quantità di acido piromeconico tanto per riscaldamento quanto per trattamento con cloroformio secco. — In seguito osservammo che si prepara facilmente il sale neutro quasi puro sciogliendo l'acido nel benzene anidro e lasciandovi reagire per un certo tempo il sodio in fili. Si depone una polvere giallastra da cui si separa l'eccesso di sodio versando il liquido col sale sospeso sopra una rete di rame a larghe maglie. Dopo avere decantato il benzene si lava il deposito ancora con poco alcool assoluto, che scioglie il resto del sodio, e si dissecca sopra acido solforico. Il sale è molto deliquescente ed alquanto solubile in alcool..

All'analisi :

I. gr. 0,1359 del sale disseccato sull'acido solforico diedero gr. 0,0601 di solfato sodico.

II. gr. 0,3344 della stessa sostanza rimasta lungamente nel vuoto sopra acido solforico fornirono gr. 0,1754 di solfato sodico.

Riferendo a 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_5H_3O_3Na$
	I.	II.	
Sodio	14,3	16,6	17,16

Il sale secco veniva introdotto in un palloncino robusto e messo sotto pressione di anidride carbonica lavata. Per raggiungere la pressione necessaria i vasi comunicanti (di 1 litro) che producevano il gaz erano posteriormente uniti mediante rubinetto a 3 vie con un grande imbuto a rubinetto nel quale veniva compressa l'aria da una colonna di mercurio che si innalzava e si abbassava a piacere sino all'altezza desiderata. L'anidride carbonica all'uscita di tutto l'apparecchio traversava anche una colonna di mercurio. Nei suoi particolari il maneggio di questo apparecchio richiedeva una certa oculatezza.

Si riscaldava indi a bagno d'olio il palloncino sino a 180° in lenta corrente di anidride carbonica protraendo l'esperienza per

un tempo variabile fra le 7 e le 15 ore senza differenza di risultato. In queste condizioni non cambiava l'aspetto del sale che invece alla pressione ordinaria si altera già verso 140°.

Per ricavare dal prodotto della reazione l'acido piromeconico in massima parte rimasto inalterato, lo si sospese in cloroformio anidro e si fece passare una corrente di acido cloridrico secco fino a saturazione del liquido raffreddato. Il precipitato voluminoso era costituito da cloruro sodico misto al composto che l'acido piromeconico forma col cloridrico. Dopo 6 ore di riposo si scacciò la massima parte del gaz con una corrente d'aria e si fece bollire prolungatamente col cloroformio eliminando così tutto l' HCl ed estraendo simultaneamente l'acido piromeconico. Il residuo bruno, insolubile e raccolto per filtrazione fu sciolto in poca acqua bollente addizionata di acido cloridrico, lasciato cristallizzare e lavato con acqua fredda. Si presentava coll'aspetto di grumi brunastri, misti a resine che ne rendevano quasi impossibile la depurazione tanto più che la sostanza era in quantità minima.

Dopo varie prove avendo osservato che il prodotto decomponeva il carbonato sodico e che dunque probabilmente avrebbe contenuto il carbossile, pensammo di eterificarlo con alcool assoluto ed acido cloridrico gassoso. La soluzione limpida lasciò per lento svaporamento un residuo bruno semisolido che venne sottoposto a ripetute sublimazioni. Si ottennero così lunghi aghi leggeri, setacei che fondevano a 126°. Il rendimento nen raggiunse mai il 10 $^0/_0$ dell'acido piromeconico da cui eravamo partiti.

All'analisi la sostanza mostrò di corrispondere all'etere monoetilico di un carboacido derivante dal piromeconico.

I. gr. 0,1651 di sostanza diedero gr. 0,3181 di anidride carbonica e gr. 0,0724 di acqua.

II. gr. 0,1410 di sostanza fornirono gr, 0,2691 di anidride carbonica e gr. 0,0595 di acqua.

E per 100 parti si ha :

	trovato		calcolato per $C_5H_3O_3 \cdot COOC_2H_5$
	I.	II.	
C	52,54	52,05	52,17
H	4,87	4,61	4,35

Il prodotto aveva tutte le proprietà del comenato di etile che

propaiammo per il confronto; il punto di fusione di quest' ultimo è anch' esso sito a 126°, come aveva già indicato Reibstein ([1]) e non a 135° ([2]). Tuttavia per identificare meglio il nostro prodotto sintetico abbiamo trasformato i due composti fusibili a 126° in derivati acetilici. Il cloruro di acetile non è adatto per l' eterificazione, poichè anche dopo prolungata ebollizione lascia i prodotti inalterati. Riscaldandoli però in tubi chiusi con anidride acetica a 150° ([3]), fornirono delle sostanze che cristallizzate dall' alcool assoluto fondevano contemporaneamente a 103-104°. Questo acetilderivato è, come quello dell'acido piromeconico, facilmente decomposto dall'acqua, e basta sottoporlo a sublimazione, perchè elimini acido acetico.

Rimane così assodato che dall' acido piromeconico per azione dell' anidride carbonica si forma, benchè in piccolissima quantità, l'acido comenico. Siccome poi nelle nostre esperienze noi usammo solamente acido piromeconico purissimo, non può sorgere nemmeno il dubbio che queste piccole quantità di acido comenico siano già state contenute nel prodotto da noi impiegato.— Abbiamo tentato di aumentare il rendimento in acido comenico facendo reagire l'anidride carbonica sul piromeconato di sodio a temperature superiori a 180°, osservammo però che allora il sale si altera molto.—Non ottenemmo neppure un risultato soddisfacente riscaldando il sale a 180° in autoclave ripiena di anidride carbonica a 3 atmosfere. Forse quella piccola quantità di acqua che , nel modo come noi operammo, l'anidride carbonica trascinava seco dalla boccia di lavaggio è necessaria alla reazione fra gas e sale.

Acido cloropiromeconico.—È noto che il cloruro di solforile agisce sai composti contenenti ossidrile alcoolico formando etere dell'acido solforico ([4]) che i fenoli invece vengono clorurati da questo reattivo ([5]); ed uno di noi è tuttora occupato con lo studio di questa reazione che avviene con una certa regolarità. Anche negli 1,3-

([1]) Loco citato.

([2]) How, Annalen **80**, 88.

([3]) Reibstein, loco cit.

([4]) Behrend, Journ. pr. Chem. [2] **15**, 28.

([5]) Dubois, Zeitschrift 1866, 705; Reinhard, Journ. pr. Ch. [2] **17**, 322; Peratoner e Finocchiaro, Gazz. chim. XXIV, I, 236.

dichetoni il cloro viene introdotto facilmente nel modo detto ed anzi è facilissima la formazione dei composti biclorurati $R.CO.CCl_2.CO.R$ con eccesso del cloruro acido.

L'acido piromeconico reagisce pure energicamente col cloruro di solforile. Ogni goccia di questo cadendo sull'acido secco, polverizzato produsse un leggiero sibilo, la massa si riscaldò ed eliminò grande quantità di acido cloridrico ed SO_2 assumendo un colore canarino. Eliminato per distillazione l'eccesso del reattivo e lavato con un poco d'acqua il residuo, questo ridivenne incolore; lo si disseccò, si cristallizzò dal cloroformio, si sublimò fra vetri d'orologio e si sottopose alla analisi. I numeri trovati conducono alla formola di un acido monocloro-piromeconico $C_5H_3O_3Cl$.

I. gr. 0,1082 di sostanza fornirono gr. 0,1047 di cloruro d'argento e gr. 0,0030 di argento metallico.

II. gr. 0,3303 di sostanza diedero gr. 0,5015 di CO_2 e gr. 0,0790 di H_2O.

Per 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_5H_3O_3Cl$
	I.	II.	
Cloro	24,02	—	24,23
Carbonio	—	41,40	40,95
Idrogeno	—	2,65	2,05

L'acido monocloropiromeconico cristallizza in lunghi aghi laminari, incolori, dall'aspetto molto simili all'acido piromeconico. Fonde a 181°, ma sublima già a temperature molto inferiori e si volatilizza in parte anche alla temperatura dell'ambiente. Non decompone i carbonati alcalini, si scioglie negli idrati e colora i sali ferrici in un rosso più intenso che non l'acido esente di cloro. È molto solubile nei solventi organici e nell'acqua calda, meno in quella fredda.

Per quanto avessimo tentato non ci fu possibile di preparare un dicloro-acido; anche con grande eccesso di cloruro di solforile e a caldo non si formava che il monocloroderivato fusibile a 181°, il quale risultato se non si oppone recisamente, almeno non è molto favorevole all'interpretazione che l'acido piromeconico contenga un gruppo metilenico fra due carbonili.

D'altro canto gli acidi comenico e meconico non reagiscono me-

nomamente con SO_2Cl_2. Ciò potrebbe a prima vista far credere che questi carboacidi siano costituiti in modo diverso dell' acido piromeconico; ma sembra che questa differenza nel comportamento verso il cloruro di solforile sia comune agli ossicarboacidi, poichè esperienze da uno di noi istituite dimostrerebbero che anche gli ossiacidi aromatici sono indifferenti all'azione del cloruro acido in parola, mentre i fenoli corrispondenti reagiscono benissimo.

Del resto la sintesi dell' acido comenico sopradescritta mostra indnbbiamente che questo è un derivato carbossilico dell'acido piromeconico, e che quindi anche l'acido meconico, da cui il comenico si forma a bassa temperatura, contiene con somma probabilità lo stesso nucleo dell'acido piromeconico. Questa sintesi stabilisce inoltre una analogia tra l'ossipirone ed i fenoli.

Queste ricerche saranno continuate e verrà anzitutto esaminato con cura quel corpo oleoso volatile, intravisto da Jhlée, che si ottiene dall' acido piromeconico per l' azione dell' idrato baritico e che riduce le soluzioni di argento ammoniacali.

Catania, R. Università, Giugno 1894.

Sull'asimmetria molecolare ed il potere rotatorio nei composti organici;

nota I. di A. PIUTTI.

(Giunta il 22 giugno 1894).

In due comunicazioni all'Accademia di Francia [1] e più estesamente negli Annales de Chimie et Physique (6ª serie, T. XXV, pag. 145-226) il signor P. A. Guye espose quattro anni fa una nuova ingegnosa teoria dell'asimmetria molecolare, la quale fondata sulle nozioni dell' asimmetria stabilite da Pasteur (1860) e sullo schema tetraedrico proposto da Le Bel e van't Hoff (1874) per-

[1] C. Rend. 31 marzo 1890, " Influence de la constitution chimique des dérivés du carbone sur le sens et les variatione de leur pouvoir rotatoire ". C. R. 17 novembre 1890, " Sur les dérivés amyliques factis ".

mette di valutare l'asimmetria di un atomo di carbonio con il nuovo concetto del *prodotto di asimmetria*, espresso nella formola :

$$P = d_1 \times d_2 \times d_3 \times d_4 \times d_5 \times d_6$$

in cui d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, rappresentano rispettivamente le distanze del baricentro di un tetraedro regolare dai suoi sei piani di simmetria.

Ammettendo che questo *prodotto di asimmetria* sia una funzione semplice del potere rotatorio, perchè può come esso annullarsi o cambiar segno, il Guye ne deduce le seguenti *leggi del potere rotatorio :*

1° Tutte le volte che la sostituzione di un elemento o di un radicale con un altro nella molecola di un corpo attivo ha per effetto di lasciare il centro di gravità dalla stessa parte dei piani di simmetria del carbonio attivo, il potere rotatorio del derivato sostituito così ottenuto conserva lo stesso segno.

2° Se in seguito ad unu sostituzione il centro di gravità passa da una parte all'altra di un piano di simmetria, i poteri rotatori della sostanza primitiva e del suo sostituito sono di segno contrario.

3° Se per l' avvenuta sostituzione il centro di gravità della molecola si allontana dai piani di simmetria, il potere rotatorio del corpo sostituito è maggiore di quello da cui deriva, e inversamente è minore se il centro di gravità si avvicina ai piani di simmetria.

Nella memoria pubblicata sugli Annalea de Chimie et Physique (loco cit.) il signor Guye però riconosce che questa terzá legge ha bisogno di essere meglio precisata e si riserva di studiarla ulteriormente; ma in quanto alle duo prime non solo le conferma ma dà alcune regole per trovare la posizione del centro di gravità della molecola schematica relativamente ai piani primitivi di simmetria e mostra che, anche ammettendo le masse dei quattro gruppi RR'R''R''' rispettivamente concentrate ai vertici del tetraedro, le leggi del potere rotatorio si verificano esattamente in 43 derivati amilici primari, 3 derivati amilici secondarii, 26 tartrati metallici, 15 derivati orgaoici dell'acido tartarico, 7 derivati malici, aspartici e malati organici, 3 derivati della leucina, 4 derivati mercap-

turici, 2 sali lattici, 2 sali glicerici; in tutto cioè in 105 derivati attivi appartenenti a 7 serie diverse.

Tralasciando alcune determinazioni di potere rotatorio che non presentano sufficiente garanzia, perchè fatte con sostanze non interamente pure (joduro amilico secondario), nella parte sperimentale del lavoro si rilevano alcuni dati di fatto che, come in parte riconosce lo stesso Guye, non vanno d'accordo colle ricordate leggi del potere rotatorio e che si possono così riassumere :

I.

Sostanze che contenendo quattro radicali di massa rispettivamente uguali dovrebbero avere lo stesso potere rotatorio specifico mentre lo presentano diverso ma dello stesso segno, come p. es. :

	R	R′	R″	R‴	$[\alpha]_D$
Acido caproico $C^4H^9 . CH^2COOH$	15	1	29	59	$+3^o,20$
Ossido di etilamile $C^4H^9CH^2OC^2H^5$					+0 ,12
Formiato di amile $C^4H^9CH^2O . COH$					+0 ,10
Valerato di metile $C^4H^9 . COOCH^3$					+3 ,49
Ossido di isobutilamile $C^4H^9CH^2OC^4H^9$	15	1	29	87	+0 ,5
Propionato di amile $C^4H^9CH^2OOCC^2H^5$					+1 ,24
Ossido di metilamile $C^4H^9 . CH^2OCH^3$	15	1	29	45	+0 ,17
Valeraldossima $C^4H^9 . CH^2NOH$					+0 ,45
Acido valerico $C^4H^9 . COOH$					+5 ,6
Valerato di etile $C^4H^9 . COOC^2H^5$	15	1	29	73	+2 ,15
Acetato di amile $C^4H^9 . CH^2OCOCH^3$					+1 ,29

ed altri di potere rotatorio specifico non bene determinato, come il butirrato di amile, valerato di isobutile, ossido di amile (R=15, R′ = 1, R″ = 29, R‴ = 101); il formiato di amilamina, nitrato di amile (R = 15, R′ = 1, R″ = 29, R‴ = 76); valerato di allile, di amile (R = 15, R′ = 1, R″ = 29, R‴ = 85).

II.

Sostanze che contengono due gruppi uguali e dovrebbero perciò essere inattive mentre sono attive, come p. es.:

	R	R′	R″	R‴	
Aldeide valerica $(CH^3)(C^2H^5)C(H)(CHO)$	15	1	*29*	*29*	destr.
Diacetiltartrato di metile $(COOCH^3)C(H)(OCOCH^3)$ — $C^4H^5O^4$	1	117	*59*	*59*	sinistr.
Uramidosuccinammide $CONH^2$ — $CH.NHCO.NH^2$ — $CH^2.COOH$ (1)	1	44	*59*	*59*	destr.

III.

Sostanze che dovrebbero ruotare secondo la teoria il piano di polarizzazione della luce in un senso mentre lo ruotano nell'altro:

	R	R'	R''	R'''	trov.	calc.
Alcool amilico $C^4H^9.CH^2OH$	1	15	29	31	—	+
Amilamina $C^4H^9.CHNH^2$	1	15	29	30	—	+
Uramidosuccinammide $CONH^2$ — CH^2 — $H-C-NH.CONH^2$ — $COOH$	1	45	58	59	+	—

Per spiegare le eccezioni numerose che presentano quelle sostanze che contenendo masse rispettivamente uguali hanno un potere rotatorio specifico fra di loro diverso, il signor Guye senza discutere questo caso particolare, fa la osservazione generale che le attuali

(1) Si noti che l'A. adotta per questa sostanza la formola di costituzione cogli atomi di azoto prossimi invece che separati da un atomo di carbonio, come io ho dimostrato. In quest'ultimo caso i gruppi diventano 1, 45, 58, 59, ma la sostanza riferita all'asparagina dovrebbe essere sinistrogira mentre è destrogira.

determinazioni polarimetriche non sono indipendenti dalla lunghezza di onda, dalla temperatura e dal solvente, e non si possono perciò rigorosamente comparare.

Per spiegare l'anomalia di quelle sostanze che contengono due gruppi uguali e dovrebbero secondo la sua teoria essere inattive, ricorre all'ipotesi che le masse RR'R"R"' non sieno rigorosamente concentrate ai vertici del tetraedro ma si trovino, per via della natura dei gruppi sostituenti, a distanze variabili da questi.

Essendo perciò le loro azioni proporzionali ai prodotti delle masse per le loro distanze dal contro di figura (momenti dei gruppi), il baricentro non cade più sopra nessuno dei piani di simmetria e la sostanza è attiva.

Il Guye però non esclude la possibilità di una deformazione del tetraedro regolare schematico per opera dei differenti gruppi sostituenti, deformazione confermata anche dagli studî di Le Bel ([1]) e Baeyer ([2]) e che condurrebbero allo stesso risultato dell'attività ottica.

Lo stesso concetto delle masse non rigorosamente situate nei vertici del tetraedro o la sua possibile deformazione serve pure al Guye per spiegare l' anomalia che presentano quelle sostanze che dovendo ruotare, secondo la teoria, il piano di polarizzazione in un senso, effettivamente lo ruotano nell' altro, perocchè egli dice, le masse sostituenti avendo valori assai prossimi prevale l'influenza del momento dei gruppi nello spostamento del baricentro da una all' altra parte di un piano. Infatti l' *alcool amilico* che dovrebbe essere destrogiro è sinistrogiro, ma ha due gruppi rispettivamente uguali a 29 e 31, e l' *amilamina* che similmente è *sinistrogira*, mentre dovrebbe essere destrogira, ha due gruppi rispettivamente uguali a 29 e 30.

Senonchè una eccezione si presenta nell'acido glutammico ordinario e nel suo cloridrato, che la teoria di Guye non spiega.

([1]) Bull. Soc. Chim., 3ª ser., t. 14, pag. 788.
([2]) Berichte, t. XVIII, 2278.

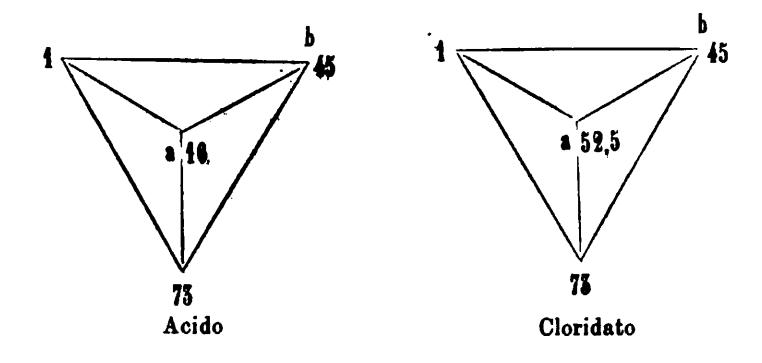
Ammessa la costituzione per questo acido :

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH \,.\, NH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

quella del suo cloridrato diventa :

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH \,.\, NH^2 \,,\, HCl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

ed a seconda della sua teoria, come appare dal seguente schema:

Acido — Cloridato

il baricentro, passando dall' acido al cloridrato, che nel primo è situato verso il gruppo 45, si sposta nel secondo verso il gruppo 52,5 passando dall'altra parte del piano *ab*. Ora per le leggi del potere rotatorio, cambiando segno uno dei fattori *d* del prodotto di asimmetria, il cloridrato dell' acido dovrebbe ruotare il piano di polarizzazione in senso contrario dell'acido stesso.

Ora Scheibler (Ber. XVII, 1728) e più recentemente Menozzi ed

Appiani (Accad. Lincei VII, fasc. I, 34) riconobbero che tanto l'acido che il cloridrato sono destrogiri.

Colpito da questo fatto per cui certamente non si può invocare l'influenza del momento dei gruppi su quello delle masse (avendo queste, valori molto diversi fra loro e non prossimi o quasi uguali, come per il caso dell' alcool amilico e dell' amilammina), il Guye fa osservare :

1° Che la costituzione dell'acido glutammico non è ancora dimostrata;

2° Che le determinazioni dello Scheibler, riferendosi a soluzioni diluite, possono non essere attendibili, quindi soggiunge: " Si " la formule de l'acide glutamique était différente, par exemple:

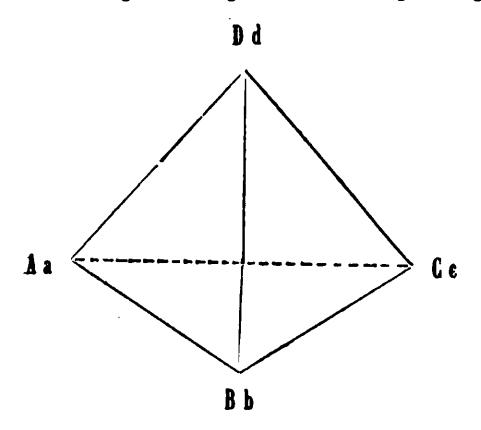
$$CO^2H \,.\, CH^2 \,.\, CH \,.\, NH^2 \,.\, CH^2 \,.\, COOH$$

" le pouvoir rotatoire du cloridrate devrait être de même signe " que celui-ci de l'acide ". Ora, ognuno vede che quest'ultima ammissione è contraria alla teoria di Le Bel e van't Hoff su cui appunto si fonda quella del Guye, essendo un acido glutammico di quella costituzione un composto simmetrico epperò non rotatorio. L'attività ottica dell' acido glutammico parla anzi in favore della sua costituzione asimmetrica e indipendentemente da ogni dimostrazione chimica [1] date le due forme possibili dell'acido glutammico, quella per cui vi è maggiore probabilità è la formola asimmetrica.

Quando comparvero i primi lavori del Guye dove a conferma delle sue leggi si appoggia sui dati della serie aspartica e dice: " J'ai pu vérifier l' exatitude de ces trois régles dans les cas ou " l'a déterminé expérimentalément de pouvoir rotatoire de plusieurs " derivés d' un même groupe, particulièrement avec les corps sui- " vants :..... Asparagine et acide aspartique et leurs combinaisons " avec les bases et les acides ". Io ho voluto verificare nuovamente non solo la parte polarimetrica del mio lavoro essendovi anche divergenze sopra questo [2], ma anche ricalcolare il potere rotatorio

[1] Dai lavori di Menozzi ed Appiani (Accad. Lincei, voi. II, 2° sem., fasc. I°, Dic. 1893; e voi. III, 1° sem., fasc. 1°, Geno. 1894), risalterebbe stabilita la formala $CO^2H \,.\, CH \,.\, NH^2 \,.\, CH^2 \,.\, CH^2 \,.\, COOH$.

[2] L'acido aspartico proveniente dall' asparagina ordinaria sinistrogira, non

in base alle leggi stabilite dal Guye. Non conoscendo ancora i metodi da lui proposti per calcolare le distanze del baricentro dai piani di simmetria, date le definizioni da lui poste, ho preferito servirmi di una espressione del prodotto di asimmetria che mi sembra più semplice e che qui espongo brevemente.

Sia ABCD un tetraedro regolare, 2L la lunghezza di ogni spigolo. Piano di simmetria del tetraedro è ogni piano P che passa per ogni spigolo e per la metà dello spigolo opposto (al quale è inoltre perpendicolare).

Indico i sei piani di simmetria del tetraedro usando gli spigoli pei quali essi passano cioè rispettivamente con (P,DA) (P,DB) (P,DC) (P,BC) (P,CA) (P,AB).

Siano *a*, *b*, *c*, *d* masse concentrate rispettivamente nei punti A, B, C, D sia G il loro baricentro e le sostanze di G dai piani di simmetria del tetraedro le indico rispettivamente con gli spigoli per i quali passano i suddetti piani di simmetria, cioè con

(G,DA) (G,DB) (G,DC) (G,BC) (G,CA) (G,AB).

Pongo la somma delle masse $a + b + c + d = M$.

È noto per la meccanica che la distanza del baricentro di più masse applicate a più punti da un piano è uguale alla somma (algebrica) dei prodotti delle masse per le distanze dei loro punti di applicazione da quel piano divisa per la somma delle masse; le distanze che cadono in parti opposte del piano vanno considerate di segni contrarii.

è sinistrogiro, come ritengono Landolt (Ber. XIII, 2329), Becker (Ber. XVI, 1028) e lo stesso Guye. Quando l'acido è *puro* è meno solubile nell'acqua (0,5 %, invece di 3 %) di quanto riferisce il Becker (loco citato) e le sue soluzioni *deviano sempre a destra* il piano di polarizzazione. Inversamente l'acido proveniente dall'asparagina destrogira è *sinistrogiro* in soluzione acquosa. Non solo mi riferisco a ripetute determinazioni mie personali fatte col polarimetro Laurent e con uno assai squisito di Landolt, ma anche ad altre che debbo alla cortesia degli amici professori Nasini e Costa.

Segue da ciò che si avrà :

$$(G,BC) = \frac{L,(d-a)}{M}, \quad (G,CA) = \frac{L,(d-b)}{M}, \quad (G,AB) = \frac{L,(d-c)}{M},$$

$$(G,DA) = \frac{L,(b-c)}{M}, \quad (G,DB) = \frac{L,(c-a)}{M}, \quad (G,DC) = \frac{L,(a-b)}{M}$$

c sicchè indicando con Π il prodotto di queste sei sostanze si avrà:

$$\Pi = \frac{L^6}{M^6}(d-a)(d-b)(d-c)(b-c)(c-a)(a-b).$$

Ora il Π è indipendente da $\frac{L^6}{M^6}$; se si scambiano tra loro due delle masse a, b, c, cambierà di segno un solo fattore di Π e quindi cambierà di segno anche Π; se poi si cambia la massa d con una delle masse a, b, c cambieranno di segno tre fattori di Π e quindi cambierà di segno anche Π. Questa espressione corrisponde perfettamente al prodotto P di asimmetria di Guye.

Perciò fissate le masse che si suppongono applicate ai vertici del tetraedro, volendo conoscere soltanto il verso della rotazione del piano di polarizzazione, basterà considerare le sei differenze

$$(d-a)(d-b)(d-c)(b-c)(c-a)(a-b)$$

e secondo che il numero di queste differenze che sono negative è pari o dispari, la rotazione avverrà in un verso o nel verso contrario.

Applicando questa formola a diversi derivati aspartici *ho trovato il più completo disaccordo fra il senso della deviazione del piano di polarizzazione della luce trovato sperimentalmente e quello calcolato secondo le leggi del potere rotatorio di Guye e questo tanto ammettendo per l'asparagina la formola di costituzione da me dimostrata*, ($COOH . CHNH^2 . CH^2 . CO . NH^2$) *quanto adottando quella antica di Grimaux come ha fatto il Guye stesso* ($COOH . CH^2 . CHNH^2 . CONH^2$).

Nel quadro seguente sono raccolti i risultati dello sperimento e della teoria prendendo come punto di partenza le asparagine in cui il trovato sia uguale al calcolato.

Costituzione	Serie dell'asparag. sinistrogira (ordinaria) *d* | *a*—C—*c* | *b*	Potere rotatorio Trovato	 Calcolato	Serie asparagina destrogira (dolce) *d* | *c*—C—*a* | *b*	Potere rotatorio Trovato	 Calcolato
$CONH^2$ | CH^2 | $CHNH^2$ | COOH Asparagina	58 | 1—C—16 | 45	—	—	58 | 16—C—1 | 45	+	+
COOH | CH^2 | $CH . NH^2$ | COOH Acido aspartico	59 | 1—C—16 | 45	+	—	59 | 16—C—1 | 45	—	+
$COOC^2H^5$ | CH^2 | $CH . NH^3$ | COOH Aspartato monoetilico	87 | 1—C—16 | 45	+	—	87 | 16—C—1 | 45	—	+
$COOC^2H^5$ | CH^2 | $CH . NH^2$, HCl | COOH Clor. dell'asp. monoet.	87 | 1—C—52,5 | 45	+	+	87 | 52,5—C—1 | 45	—	—
$CONH^2$ | CH^2 | $CH . NH . CO . NH^2$ | COOH Uramidosuccinammide	58 | 1—C—59 | 45	+	—	58 | 59—C—1 | 45	—	+

Costituzione	Serie dell'asparag. sinistrogira (ordinaria) d — a—C—c — b	Potere rotatorio Trovato	Potere rotatorio Calcolato	Serie asparagina destrogira (dolce) a — c—C—a — b	Potere rotatorio Trovato	Potere rotatorio Calcolato
COOH | CH^2 | CH . NH . CO . NH | CO Acido urimidosuccinico	59 / 1—C—58 / 28	—	+	59 / 58—C—1 / 28	+	—
$COOC^2H^5$ | CH^2 | CH . NH . CO . NH | CO Urimidosuccinato monoetilico fus. 95⁰	87 / 1—C—58 / 28	—	+	87 / 58—C—1 / 28	+	—
$CONH^2$ | $CH . NH^2$ | CH^2 | COOH **Asparagina**	44 / 16—C—1 / 59	—	—	44 / 1—C—16 / 59	+	+
COOH | $CHNH^2$ | CH^2 | COOH **Acido aspartico**	45 / 16—C—1 / 59	+	—	45 / 1—C—16 / 59	—	+
$COOC^2H^5$ | $CHNH^2$ | CH^2 | COOH **Aspartato monoetilico**	73 / 16—C—1 / 59	+	—	73 / 1—C—16 / 59	—	+

Costituzione	Serie dell'asparag. sinistrogira (ordinaria) *d* | *a*—C—*c* | *b*	Potere rotatorio Trovato	 Calcolato	Serie asparagina destrogira (dolce) *d* | *c*—C—*a* | *b*	Potere rotatorio Trovato	 Calcolato
$COOC^2H^5$ | $CH . NH^2 , HCl$ | CH^2 | $COOH$, Cloridr. dell'aspartato monoetilico	78 | 52,5—C—1 | 59	+	+	73 | i—C—52,5 | 59	—	—
$CONH^2$ | $CH . NH . CO . NH^2$ | CH^2 | $COOH$ Uramidosuccinammide	44 | 59—C—1 | 59	+	0	44 | 1—C—59 | 59	—	0
$COOH$ | $CH . NH . CO . NH$ | CH^2 | CO Acido urimidosuccinico	45 | 58—C—1 | 42	—	+	45 | 1—C—58 | 42	+	—
$COOC^2H^5$ | $CH . NH . CO . NH$ | CH^2 | CO Urimmidosuccinato monoetilico fus. 95°	73 | 58—C—1 | 42	—	—	78 | 1—C—58 | 42	+	+

Mi limito per ora di aggiungere queste altre eccezioni alle leggi del potere rotatorio stabilite dal Guye senza entrare in discussioni che sarebbero premature e per le quali, dilettando di mezzi, non ho ancora potuto raccogliere un numero sufficiente di fatti. La dissociazione dei composti aspartici nelle loro soluzioni potrà essere invocata, come quella di altri composti, per spiegare queste anomalie; ma sino a che non si conosce in quali rapporti stanno fra di loro dissociazione e potere rotatorio e sino a che sussistono tutte le altre ricordate eccezioni, bisogna accettare l' ingegnosa teoria di Guye con molta riserva e piuttosto come uno sforzo molto geniale per mettere in relazione fra di loro asimmetria molecolare e potere rotatorio.

Napoli. Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università

Sull' idrochinolina di Königs e Lellmann;

nota di VITTORIO VINCENZI.

(*Giunta il 23 giugno 1894*).

È noto che Königs [1], per riduzione della chinolina con ammoniaca e polvere di zinco, ottenne una diidrochinolina, che Lellmann [2] dimostrò essere un polimero della base, ancora sconosciuta, C^3H^3N, giacchè, avendone determinato il peso molecolare col metodo di Raoult, trovò che in soluzione acetica era di 262, ed in benzolo di 254, cioè il doppio di quello calcolato per la citata formola. Egli quindi attribuì a tale composto la formola doppia e la costituzione

```
          CH²            CH²
         /  \CH — HC/  \
  C⁶H⁴       |      |      C⁶H⁴
         \  /CH — HC\  /
          NH            NH
```

Esso fonde a 161-162°.

(1) Berichte XIV, 90.
(2) " XXII, 1340

Ora, io ho ripreso lo studio di questa diidrochinolina ed avendola preparata dapprima col metodo di Königs, ottenni un prodotto che aveva tutti i caratteri di quello descritto da quest' autore e che fondeva precisamente a 161-162°. Esso però non è che un miscuglio di sostanze diverse e si può ottenere in discreto stato di purezza nel seguente modo.

Ho distillato in corrente di vapor acqueo la chinolina rimasta inalterata nel processo di condensazione ed il residuo, solidificatosi col raffreddamento, l' ho polverizzato e seccato, quindi bollito per circa un quarto d'ora con alcool in apparecchio a ricadere. Filtrata la soluzione alcoolica, questa, raffreddandosi, abbandonò una materia amorfa, giallognola, fondente a 172-174°, solubile in etere, acetone, cloroformio e acido acetico.

All'analisi essa ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,1796 di sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico hanno dato gr. 0,1132 di H_2O e gr. 0,5438 di CO_2.

II. gr. 0,2202 di sostanza hanno svolto cc. 19,8 di azoto misurati a 757,4 mm. e a 17°,9.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola C^9H^9N
	I.	II.	
C	82,57	—	82,44
H	7,00	—	6,87
N	—	10,47	10,68

La determinazione del suo peso molecolare col metodo di Raoult ha dato:

in soluzione acetica

concentrazione	abbassamento	peso molecolare trovato	peso molecolare calcolato
0,959	0°,165	226	per $(C^9H^9N)^2$
1,004	0°,170	230	262

in soluzione benzolica

concentrazione	abbassamento	trovato	calcolato
0,921	0°,08	564	
2,029	0°,18	552	per $(C^9H^9N)^4$
3,150	0°,28	551	524
4,710	0°,40	576	

Nell' ultima concentrazione la sostanza non era completamente disciolta.

Mediante ulteriori estrazioni con alcool, dal prodotto di riduzione della chinolina ho ottenuto un'altra sostanza amorfa come la prima, di color giallo carico, fusibile a 184-187°.

La determinazione del suo peso molecolare col metodo di Raoult ha condotto ai risultati seguenti:

in soluzione acetica

concentrazione	abbassamento	peso molecolare trovato	calcolato
1,1459	0°,1825	244,9	per $(C^9H^9N)^2$
2,8540	0°,37	300	262

in soluzione benzolica

concentrazione	abbassamento	trovato	calcolato
1,0729	0°,08	523	
2,0496	0°,16	499	per $(C^9H^9N)^4$
3,0437	0°,24	494,6	524

Queste idrochinoline danno quindi in soluzione benzolica un peso molecolare circa doppio di quello trovato da Lellmann, ed hanno una molecola più complessa che non in soluzione acetica, non altrimenti di quello che si verifica pei composti ossidrilati i quali danno un peso molecolare normale in soluzione acetica e doppio in soluzione benzolica.

Non è possibile per ora asserire se i due prodotti che fondono a 172-174° ed a 184-187° siano identici od isomeri.

Oltre a queste sostanze, ho trovato, nel prodotto di riduzione della chinolina, delle materie resinose che si sciolgono nell'alcool con colorazione rosso viva durante la prima estrazione con questo solvente, insieme a un poco di chinolina inalterata. Inoltre dopo il trattamento alcoolico, rimane un piccolo residuo insolubile.

Che l'idrochinolina sia una base secondaria lo prova il fatto che per azione dell'acido nitroso dà una nitrosamina preparata da me nel seguente modo. Ho sciolto 1 gr. di base in eccesso di acido acetico glaciale, quindi ho aggiunto alla soluzione gr. 1 di nitrito sodico disciolto nella minor quantità possibile di acqua. A reazione

finita ho diluito con acqua, ottenendo così un precipitato giallastro che ho raccolto, seccato, poi disciolto in cloroformio e precipitato con etere. L'analisi non ha dato risultati esatti, perchè non ho potuto ottenere la sostanza ben pura.

Questo composto dà la reazione di Liebermann.

Azione del bromo.

Trattando l'idrochinolina (p. di fusione 184-187°) con quantità calcolata di bromo, pare si formi un composto di addizione. A tale scopo ho disciolto gr. 1 di sostanza in acido acetico glaciale e vi ho aggiunto poco a poco gr. 0,6 di bromo diluito in acido acetico. Ho separato per filtrazione alla pompa il precipitato rossastro formatosi, l'ho lavato con acido acetico e seccato nel vuoto, prima su calce, poi su acido solforico.

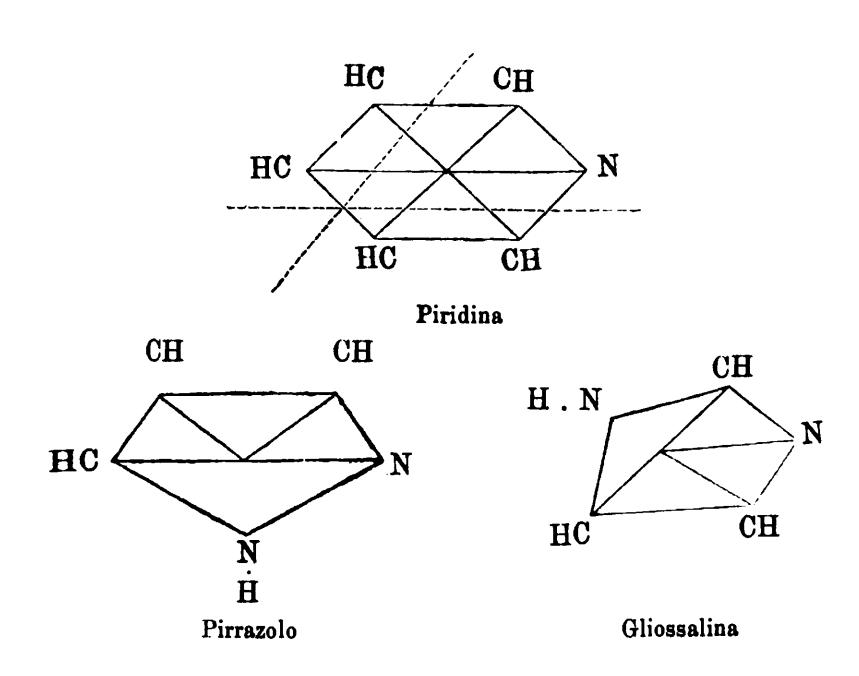
L'analisi non ha dato risultati esatti perchè non ho potuto ottenere pura la sostanza, tuttavia sembra, come ho detto, che il bromo vi sia semplicemente addizionato e che il composto abbia la formola C^9H^9NBr, come espressione più semplice.

Bologna, giugno 1894.

Sopra un composto platinico della gliossalina; nota di L. BALBIANO.

(*Giunta il 23 giugno 1894*).

Nella nota: *Sui composti platopirrazolici* [1], accennavo all'interesse che presenterebbero esperienze di confronto instituite coi derivati platinici della gliossalina, per potere stabilire se l'eliminazione di quattro molecole di acido cloridrico dal cloroplatinato di una base pirrazolica dipendesse dall'influenza dei due atomi di azoto collegati insieme come nelle idrazine, e per conseguenza fosse caratteristica di quelle basi contenenti tale aggruppamento.

Devo alla cortesia del prof. Guido Pellizzari, che mise a mia disposizione un po' di gliossalina pura da lui preparata, se ho potuto ora risolvere questo problema e verificare sperimentalmente la supposizione fatta allora. Come si sa la gliossalina è un isomero del pirrazolo e tutti e due, come ho dimostrato [2], possono considerarsi come i pirroli corrispondenti alla piridina.

(1) Rend. dell'Acc. dei Lincei, vol. II, p. 200.

(2) Memoria dell'Acc. dei Lincei. Anno 1893, in corso di stampa.

Perciò nella gliossalina dobbiamo anche trovare delle reazioni appartenenti al residuo piridico ed al residuo pirrolico.

Per quest'ultimo gruppo di reazioni, che dimostrino le proprietà pirroliche delle gliossaline, non abbiamo esperienze in proposito; invece pel gruppo di reazioni che ricordano le proprietà piridiche di queste basi, abbiamo già alcune esperienze di Wallach ([1]) che dalle gliossaline N-sostituite passò a quelle C-sostituite per sovrariscaldamento, il che non è altro che la reazione di Ladenburg delle basi piridiche.

La prova più convincente delle relazioni fra gliossalina e piridina l'abbiamo ora nelle esperienze che passo a descrivere. Come il cloroplatinato di piridina dà la modificazione di Anderson, quello di gliossalina dà un composto del tutto corrispondente.

Ho preparato questo nuovo composto con due metodi; per via umida facendo reagire la gliossalina sul cloroplatinato sodico, e per via secca riscaldando il cloroplatinato di gliossalina cristallizzato.

Gr. 0,2 di gliossalina fus. a 89-90^0 sciolti in circa 200 cc. di acqua furono addizionati di gr. 0,666 di cloroplatinato sodico secco, sciolti in circa 10 cc. di acqua, e la soluzione riscaldata in apparecchio a ricadere. Prima che cominciasse l'ebollizione la massa s'intorbidò e si depositò un po' di sostanza giallo-chiara in fiocchi cristallini. Si fece bollire per mezz'ora e dopo raffreddamento si filtrò e la soluzione, ch'era ancora colorata in giallo, si sottopose a nuova ebollizione per un'altra mezz'ora. Non si ottenne più precipitato a caldo, ma col raffreddamento si ottenne una nuova quantità di composto. Le acque filtrate, si evaporarono a secco a bagno maria, ed il residuo ripreso con acqua lasciò indisciolto una nuova piccola quantità di composto. In tutto si ottenne gr. 0,506 di sostanza, mentre che il calcolato secondo l'equazione:

$$2C^3H^3N^2H + Na^2PtCl^6 = 2NaCl + (C^3H^3N^2H)^2PtCl^4$$

richiederebbe gr. 0,694

C'è però da osservare che è difficile staccare tutto il precipitato dalle pareti del pallone alle quali fortemente aderisce.

Questo composto dette all'analisi il seguente risultato:
Gr. 0,2195 di sostanza secca a 110^0 dettero gr. 0,0909 di Pt.

([1]) Berl. Berich. t. XVI, p. 541.

Gr. 0,1875 di sostanza richiesero cc. 15,7 di soluzione $\frac{N}{10}$ $AgNO^3$.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C^3H^3N^2H)^2PtCl^4$
Pt	41,45	41,13
Cl	29,67	30,07

L'analisi del composto dimostra ch'è avvenuta la reazione rappresentata dalla soprascritta equazione, reazione parallela a quella che succede per la piridina e pel pirrazolo.

La modificazione di Anderson del cloroplatinato di gliossalina, si presenta sotto forma di una polvere giallo-chiara, microcristallina, quasi insolubile in tutti i solventi, compreso l'acqua regia.

Ottenni per via secca lo stesso composto operando nel modo seguente.

Ho preparato il cloroplatinato di gliossalina secondo le indicazioni di Wallach , e verificatone la purezza colla determinazione del platino.

Gr. 0,2751 di cloroplatinato secco a 140° dettero gr. 0,0976 di Pt.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C^3H^4N^2HCl)^2PtCl^4$
Pt	35,47	35,64

Il cloroplatinato di gliossalina si decompone prima di fondere; a 220° comincia ad annerire.

Si seguì quantitativamente questa decomposizione. Una quantità esattamente pesata di cloroplatinato seccato a 140°, dopo un riscaldamento di

3 ore alla temp. di	180-190°	perdette di peso	8,06 %
3 ore " " "	190-200°	" " "	15,4 %
3 ore " " "	200-205°	" " "	16,4 %

Si sospese il riscaldamento perchè il composto aveva assunto un colore giallo chiaro con una punta di nero per platino ridotto. Si trattò la massa con acqua; rimase tutto indisciolto, segno che il cloroplatinato s'era modificato completamente. Si eliminò il pla-

tino ridotto con acqua regia di media concentrazione; rimase comè residuo una polvere giallo-chiara, che presentava tutti i caratteri fisici del composto prima descritto.

L'analisi confermò che il composto ottenuto è identico a quello preparato per via umida.

Infatti :

Gr. 0,1521 di composto disseccato a 100° lasciarono alla calcinazione gr. 0,0631 di platino.

Gr. 0,135 richiesero cc. 11,2 di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO^3$.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C^3H^4N^2)^2PtCl^4$
Pt	41,48	41,13
Cl	29,45	30,07

Ho tentato di preparare lo stesso composto per ebollizione prolungata d'una soluzione acquosa di cloroplatinato, ma il tentativo non è mi riuscito.

Scaldando una soluzione acquosa al 5 $^0/_0$ di cloroplatinato di gliossalina e prolungando l'ebollizione per 8 ore, si ha appena accenno al deposito di una sostanza insolubile. Dopo 12 ore di ebollizione il liquido s'intorbida e si deposita una sostanza bruna che è una mescolanza di platino e di cloruro platinoso. Tentai allora la trasformazione in tubo chiuso, ma quando la temperatura della stufa arrivò a 140°, il tubo scoppiò violentemente, quantunque fosse saldato con gran cura.

Le esperienze sudescritte mi permettono di concludere riferendomi alla mia nota sopracitata che, l'eliminazione di quattro molecole di acido cloridrico per riscaldamento dei cloroplatinati è caratteristico di quelle basi, come i pirrazoli, che contengono nel nucleo i due atomi di azoto collegati fra di loro oome i composti idrazinici.

Roma. Istituto di ohimica farmaceutica dell'Università.

Sintesi dell'etere trimetilico della benzofloroglucina (metilidrocotoina o benzoilidrocotone);

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 23 giugno 1894*).

Fra le sostanze che si rinvengono nelle cortecce di *Coto* e di cui noi in questi ultimi anni abbiamo determinata la costituzione chimica, la cosidetta metilidrocotoina (o benzoilidrocotone) è senza dubbio quella che più facilmente può essere riprodotta per sintesi. Avendo compiuta la parte analitica dei nostri studii, dovette sembrarci necessario complemento a questi la produzione artificiale di qualcuna delle sostanze da noi esaminate ed abbiamo incominciato dalla metilidrocotoina.

Etere trimetilico della benzofloroglucina.

Questo composto si forma riscaldando a ricadere in un bagno ad olio 3 gr. dell'etere trimetilico della floroglucina, sciolti in 30 cc. di benzolo, con 2,5 gr. di cloruro di benzoile e 2 gr. di cloruro di zinco. Svaporando il benzolo e riprendendo più volte il residuo vischioso con acqua e carbonato sodico si ottenne un prodotto, che cristallizza facilmente dall' alcool e che fondo a 115°. Nei liquidi alcoolici rimangono sciolte piccole quantità dell'etere floroglucinico inalterato.

Il composto ha la formola:

$$C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_5$$

come lo prova l'analisi e la determinazione dell'ossimetile.

0,1927 gr. di sostanza dettero 0,4992 gr. di CO_2 e 0,1024 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{16}H_{16}O_4$
C	70,65	70,59
H	5,90	5,88

0,1590 gr. di materia dettero, col metodo di Zeisel, 0,4077 gr. di AgJ.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_7O(OCH_3)_3$
OCH_3	33,82	34,19

Esso ha tutte le proprietà della metilidrocotoina naturale, cristallizza però in squame, mentre il prodotto naturale non era stato ottenuto che in prismi o in aghi; anche il punto di fusione è un po' diverso da quello ordinario 115° cioè invece di 113°. Hesse ([1]), recentemente, ha trovato la metilidrocotoina naturale con le stesse proprietà. Queste piccole differenze non hanno però nessuna importanza, come risulta dall'esame cristallografico.

Noi ci siamo rivolti al prof. G. B. Negri dell'Università di Genova, la di cui perizia nelle misure cristallografiche ci è stata già più volte di grandissimo aiuto per la soluzione di vari problemi, onde egli anche questa volta, determinando la forma cristallina del prodotto artificiale e comparandola con quella della metilidrocotoina naturale, venisse a dare un ulteriore conferma dell'identità dei due prodotti. Tale conferma appariva viè maggiormente necessaria perchè tanto noi che Hesse avevamo trovato che la metilidrocotoina poteva cristallizzare ora in squame ed ora in aghi.

Il prof. Negri, che già lo scorso anno ([2]) aveva studiato la forma cristallina della metilidrocotoina naturale, trovò anzitutto che i due prodotti, quello naturale e quello sintetico, malgrado il loro diverso aspetto, erano perfettamente identici, ma trovò altresì, e questo è il fatto più interessante, che oltre alle forme ordinarie e già note, l'etere trimetilico della benzofloroglucina ne mostra delle altre, che assai più raramente si rinvengono e che appartengono ad un altro sistema cristallino.

Anche questa seconda modificazione, più rara, è stata riscontrata dal Negri in entrambi i prodotti, tanto nel naturale che in quello sintetico.

Ecco i risultati delle misure del prof. Negri.

([1]) Liebig's Annalen der Chemie 276, pag. 340.

([2]) Gazz. chim. XXIII, I, 474

Angoli	Misurati prodotto sintetico	n	prodotto naturale
011 : 0$\bar{1}$1	51°,39′	5	51°,38′
100 : 011	62 ,09	5	62 ,06
100 : 120	73 ,39	1	73 ,39
120 : 011	56 ,39	1	56 ,31
$\bar{1}$20 : 011	73 ,07	1	73 ,21
100 : 110	59 ,37	3	59 ,32

Questa è la *forma monoclina* già nota, che è la più comune.

Nelle condizioni alcooliche dei due prodotti si rinvengono raramente, scrive il prof. Negri, commisti ai cristalli della forma ordinaria, *cristalli trimetrici* che mostrano le forme

(100) , (120) , (201).

Dalle misure, che qui sotto riportiamo, risultano le costanti:

$$a : b : c = 1,6371 : 1 : 0,5411$$ (1).

Angoli	Prodotto sintetico, misurati			Prodotto naturale, misurati			calcolati
	limiti	n	medie	limiti	n	medie	
100 : 120	72°,44'—73°,16'	16	73°,01'	78°,03'—73°,11'	5	73°,06'	73°,01'
100 : 201	56 ,03 —56 ,57	15	56 ,32	56 ,27 —56 ,27	2	56 ,27	56 ,82
120 : $\bar{1}$20	33 ,43 —33 ,54	8	33 ,50	33 ,42 —38 ,43	2	33 ,42 1/2	33 ,58
201 : $\bar{2}$01		1	66 ,46	66 ,44 —67 ,10	2	66 ,57	66 ,56
201 : 120	80 ,20 —80 ,49	25	80 ,46	80 ,39 —80 ,47	.3	80 ,43	80 ,44

Fra i valori angolari delle due modificazioni esistono relazioni assai strette, che, sebbene si tratti di cristalli riferiti a sistemi diversi, pure accennano alla loro isomorfia, massime rispetto alle forme della zona [001]. L'identità delle due modificazioni è però

(1) Calcolato dalle misure fatte sui cristalli del prodotto artificiale.

esclusa dalla forte divergenza nei valori angolari tra le facce della zona [010].

Trasformando, per i cristalli della modificazione più comune, il simbolo della (011) in ($\bar{2}11$) e conservando per le altre forme gli stessi simboli della vecchia orientazione, si ottengono dagli angoli fondamentali :

$$\bar{2}11 : \bar{2}\bar{1}1 = 51^0,38'$$
$$\bar{1}00 : \bar{2}11 = 62,06$$
$$\bar{1}10 : \bar{2}11 = 52,13\ ^1/_2$$

le costanti :

$$a : b : c = 1,7039 : 1 : 0,5663$$
$$\beta = 86^0,43'$$

mentre quelle della modificazione più rara sono :

$$a : b : c = 1,6371 : 1 : 0,5411$$
$$\beta = 90^0,00'$$

Da queste costanti si hanno :

	modificazione ordinaria	formà rara	
	calcolati	oalcolati	misurati
$\bar{1}00 : \bar{2}01$	$58^0,41'$	$56^0,32'$	$56^0,03'—56^0,57$
$100 : 201$	$54,08$	$56,32$	
	diff. $4^0,33'$		diff. $0^0,54$

Questi ultimi valori, benchè non differiscano notevolmente fra loro, pure, risultando da misure attendibili, confermano senz'altro la non identità delle due serie di cristalli.

Quelli della forma più rara sono estremamente piccoli, ma limpidi e lucenti e si presentano in tavole rettangolari o quadrate, con la 100 dominante. Le facce in generale risplendono bene e riflettono al goniometro immagini semplici, sebbene alquanto diffuse.

Il prof. Negri non è ancora riuscito a separare in quantità un po' rilevante le due forme di cristalli per fare uno studio delle

loro proprietà fisiche e chimiche, egli ha però osservato, e noi lo abbiamo confermato, che il punto di fusione è lo stesso per entrambe, cioè 115°.

Etere trimetilico della dibenzoilfloroglucina.

Se nella precedente preparazione si impiega un eccesso di cloruro di benzoile in luogo del prodotto ora descritto, si ottiene un altro composto formato principalmente dell' etere trimetilico della dibenzoilfloroglucina. A tale scopo noi abbiamo riscaldato 3 gr. di trimetilfloroglucina, in soluzione di 50 cc. di benzolo, con 9 gr. di cloruro di benzoile e 5 gr. di cloruro di zinco. La massa trattata, dopo avere distillato il benzolo, successivamente con acqua, carbonato di soda ed alcool a freddo, si converte in cristalli, che si purificano dall'alcool bollente.

Nei liquidi alcoolici si trovano piccole quantità dell' etere già descritto. Il prodotto principale cristallizza in aghi bianchi, che fondono a 179°. Esso ha la formola

$$C_6H(OCH_3)_3 \, . \, (COC_6H_5)_2 \; ,$$

a cui corrispondono i resultati della seguente analisi e della determinazione dell'ossimetile.

0,1603 gr. di sostanza dettero 0,4303 gr. di CO_2 e 0,0774 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{23}H_{20}O_5$
C	73,21	73,40
H	5,36	5,32

0,1402 gr. di materia dettero 0,2639 gr. di AgJ.

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{11}O_2(OCH_3)_3$
OCH_3	24,83	24,73

Il nuovo composto è poco solubile a freddo nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico, nell'acqua e negli alcali non si scioglie punto. Con acido nitrico non dà la reazione azzurra del composto monobenzoilato.

Noi speriamo di potere continuare questi studii sintetici e di poter riprodurre artificialmente anche le altre diverse sostanze, che sono state trovate nelle cortecce di *Coto*.

Infine crediamo opportuno di riunire in un quadro tutte le sostanze da noi studiate, che si rinvengono nelle cortecce di *Coto*. Era in principio nostra intenzione di proporre per questi corpi dei nuovi nomi, più razionali di quelli usati da Iobst e Hesse, però riflettendo, che i nomi empirici contribuiscono piuttosto a complicare la nomenclatura, ce ne siamo astenuti. Ci limitiamo soltanto a chiamare *cotoine*, tutte le sostanze che derivano dalla *floroglucina*, e *paracotoine*, i due composti che derivano dalla *cumalina*.

Cotoine.

Iobst e Hesse	Ciamician e Silber
Cotoina, $C_{22}H_{18}O_6$.	*Etere monometilico della benzofloroglucina*, $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_2(OCH_3)(OH)_2 . CO . C_6H_5$.
Idrocotoina, $C_{15}H_{14}O_4$.	*Etere dimetilico della benzofloroglucina*, $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_2OH . CO . C_6H_5$.
Dibenzoilidrocotone, $C_{32}H_{32}O_8$.	*Etere trimetilico della benzofloroglucina*, $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_5$.
	Etere dimetilico della piperofloroglucina (protocotoina). $C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_2OH.CO\ C_6H_3(O_2CH_2)$.
Ossileucotina, $C_{34}H_{32}O_{12}$.	*Etere trimetilico della piperofloroglucina*, $C_{17}H_{16}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$.
Cotogenina, $C_{14}H_{14}O_5$.	*Etere trimetilico della protocatecofloroglucina*, $C_{16}H_{16}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(OH)_2$.
Leucotina, $C_{34}H_{32}O_{10}$.	Non è un individuo chimico, ma un miscuglio di ossileucotina e metilidrocotoina.
Dicotoina, $C_{41}H_{34}O_{11}$.	Non è un composto unico.

Paracotoine

Paracotoina, $C_{19}H_{12}O_6$.

Biossimetilenfenilcumalina,
$C_{12}H_8O_4=(CH_2O_2)C_6H_3 . C_5H_3O_2$.
Fenilcumalina
$C_{11}H_8O_2 = C_6H_5 . C_5H_3O_2$.

La *eotogenina* non è stata fin'ora trovata in natura, essa fu ottenuta da Iobst e Hesse per fusione con potassa della cosidetta leucotina e deriva come si vede dall' etere trimetilico della piperofloroglucina.

Bologna, giugno 1894.

Sul tetraidrocarbazolo;

nota di C. U. ZANETTI ed E. LEVI.

(*Giunta il 28 giugno 1894*).

In un lavoro pubblicato l' anno scorso [1], uno di noi dimostrò che nel carbazolo tetraidrogenato gli atomi d'idrogeno addizionati sono distribuiti asimmetricamente, vale a dire sopra uno soltanto degli anelli benzolici e che per conseguenza la sua costituzione deve essere rappresentata dalla seguente formola di struttura :

```
        CH        CH2
      //  \      /   \
    HC     C----C     CH2
    |      ||   ||    |
    HC     C    C     CH2
      \\  / \  / \   /
        CH   NH   CH2
```

La trasformazione poi del tetraidrocarbazolo in acido indolcarbonico, per mezzo della potassa fondente, pose in rilievo l' analogia di comportamento fra questo derivato idrogenato del carbazolo e

[1] Gazz. chim. anno 1893, II, pag. 294.

gli indoli sostituiti; analogia però che era interessante confermare con nuovi fatti.

Còme si sa, i composti della serie pirrolica ed indolica possono essere trasformati in sostanze che appartengono rispettivamente alle serie piridiche o chinoliniche; quindi a noi parve opportuno ricercare se fosse possibile in modo analogo di effettuare la trasformazione del tetraidrocarbazolo in derivati dell'acridina, e nella presente nota esponiamo il risultato delle nostre ricerche.

Azione del joduro di metile sul tetraidrocarbazolo.

Gr. 12 di tetraidrocarbazolo vennero riscaldati con gr. 60 di joduro di metile in autoclave a 120-140°. Il prodotto della reazione costituito da un liquido colorato in rosso bruno, che avea reazione nettamente acida, venne distillato in corrente di vapore; eliminato con le prime porzioni del distillato il joduro metilico che non aveva preso parte alla reazione, si rende alcalino, con soluzione di potassa, il liquido contenuto nel pallone, e si continua l' operazione avendo cura che la corrente di vapore passi rapidamente, per trasportare con maggiore facilità la base, che altrimenti passerebbe stentatamente nel distillato. I liquidi risultanti dalla distillazione vennero trattati alcune volte con etere e per evaporazione di questo solvente, disidratato prima con potassa fusa di recente, si ottiene un olio denso colorato in giallo, più pesante dell' acqua, che alla pressione di 23 mm. distilla tra 170-182° passando però in massima parte verso 175°.

Il prodotto così ottenuto (circa gr. 6,5) è ancora colorato debolmente in giallo, ed ha leggero odore aromatico; trattato con 30-40 cc. di acido cloridrico al 20 per cento non vi si discioglie completamente e rimane un olio, che, convenientemente separato per mezzo dell' etere, dopo qualche tempo solidifica; questo evidentemente è un miscuglio di varie sostanze, che fatto cristallizzare due volte dall' etere petrolico bollente fonde tra 152-165°; la sua piccola quantità non ci permise di effettuare la purificazione.

La soluzione cloridrica colorata un poco in rosso, liberata dalla sostanza ora accennata, venne sottoposta all'azione dell' acido nitroso per separare sotto forma di nitrosoammine quelle basi secondarie, che eventualmente si fossero formate nella reazione. A

tale scopo la diluimmo con uguale volume di acqua ed aggiungemmo a poco a poco una soluzione di gr. 2 di nitrito sodico sciolti in 10 cc. di acqua, mantenendo il tutto raffreddato a zero. Man mano che si aggiunge il nitrito alcalino la soluzione si fa torbida, e diluendo poi con acqua, si separa, in piccola quantità, un olio colorato in giallo bruno, che si estrae con etere. La soluzione eterea lavata ripetutamente con carbonato sodico indi con acqua pura, dà per evaporazione un residuo oleoso, parimenti colorato, che dà con fenolo ed acido solforico la nota reazione delle nitrosoammine. Questo residuo pesa circa 1 grammo, ed abbandonato ad un lungo riposo nel vuoto sull'acido solforico non mostrò alcuna tendenza a solidificare.

Per ottenere la base secondaria dalla nitrosammina, vi facemmo agire l'idrogeno nascente, sciogliendola in alcool non molto concentrato ed aggiungendo a poco a poco zinco ed acido cloridrico, riscaldando a bagno maria fino a che per evaporazione di piccole quantità del liquido non si otteneva più reazione del Liebermann. Distillando la soluzione con un eccesso di potassa caustica, passa un olio leggermente colorato in giallo, che per un prolungato contatto coll'aria diviene rosso. La base separata con etere è un olio gialliccio, che si discioglie nell'acido cloridrico diluito al 10 per cento colorandosi un pochino in rosso; con cloruro d'oro e cloruro di platino dà i corrispondenti sali in forma di precipitati amorfi, che si alterano con facilità, il primo più rapidamente del secondo. La alterabilità di queste sostanze e la loro piccola quantità ci costrinse a rimettere ad altro momento lo studio, però noi credemmo opportuno farne cenno per non trascurare nulla di quanto nel trattamento del tetraidrocarbazolo con joduro di metile ci venne fatto di constatare.

Il prodotto principale della reazione si trova quindi nella soluzione cloridrica dalla quale per mezzo dell'acido nitroso vennero separate le basi secondarie, e da questo liquido acido ponemmo in libertà la base con potassa acquosa e distillammo in corrente di vapore.

I distillati trattati nel solito modo con etere, diedero, per evaporazione di questo solvente, un olio denso colorato in giallo pallido, che bolle fra 160–165° alla pressione di 14 mm.

Sottoposto all'analisi dette numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formola : $C_{14}H_{17}N$.

Gr. 0,1884 di sostanza diedero 0,5820 gr. di CO_2 e gr. 0,1478 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{17}N$
C	84,25	84,36
H	8,71	8,54

Questa sostanza lasciata per qualche tempo a contatto dell'aria si colora a poco a poco in rosso; ma anche dopo prolungato soggiorno nel vuoto sull'acido solforico non solidifica. Ha un odore leggermente aromatico non disaggradevole. Si scioglie facilmente nell'acido cloridrico al 20 per cento, difficilmente in quello al 10 per cento.

La soluzione del cloridrato dà con cloruro d'oro un precipitato che tosto si altera.

Il *cloroplatinato* si ottiene in forma di precipitato amorfo di colore rosso arancio pallido per aggiunta di cloruro platinico alla soluzione della base nell'acido cloridrico al 20 per cento. Esso è insolubile nell'acqua a freddo ed a caldo tosto si decompone. Si può però ottenere cristallizzato sciogliendolo nell'alcool bollente diluito con egual volume di acqua, evitando un prolungato riscaldamento.

Si deposita in forma di aghetti, di colore rosso mattone, splendenti che raccolti rapidamente e disseccati nel vuoto sulla calce viva, fondono a 204-208° in un liquido nero con svolgimento gassoso.

All'analisi si obbero risultati, che stanno in perfetto accordo con quelli richiesti dà un cloroplatinato della formola:

$$(C_{14}H_{17}N)_2H_2PtCl_6.$$

I. 0,2768 gr. di prodotto diedero 0,4212 gr. di CO_2 e 0,1162 gr. di H_2O.

II. gr. 0,3438 di sostanza lasciarono come residuo gr. 0,0828 di Pt.

In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{28}H_{36}N_2PtCl_6$
C	41,51	—	41,62
H	4,66	—	4,66
Pt	—	24,08	24,06

Azione del cloroformio sul tetraidrocarbazolo.

In una soluzione di etilato sodico, fatta con gr. 1,8 di sodio in 50 cc. di alcool, vennero disciolti a bagno maria gr. 5 di tetraidrocarbazolo, entro pallone monito di refrigerante ascendente e di imbuto a robinetto, per mezzo del quale nel liquido quasi freddo si fa arrivare a poco a poco gr. 8 di cloroformio; la reazione dopo che circa una metà del cloroformio venne aggiunto, si fa assai viva tanto che il liquido entra in ebollizione, allora bisogna alquanto raffreddare altrimenti si ottengono pessimi rendimenti.

Introdotto tutto il cloroformio si mantiene il liquido in ebollizione fino a che è scomparsa la reazione alcalina, e dopo di ciò si distilla l'alcool e con esso il cloroformio adoperato in eccesso. Il residuo semi-solido fortemente colorato, rimasto nel pallone, costituito da cloruro di sodio e da una sostanza di aspetto pecioso venne ripreso con acido cloridrico al 20 per cento riscaldando a bagno maria. Dopo 5 o 6 trattamenti, adoperando ogni volta 50 cc. del solvente, i liquidi acidi raffreddati e filtrati vennero resi alcalini con soluzione di potassa; si separa una sostanza semi-solida, un poco colorata, di odore leggermente aromatico, che si asporta dal liquido alcalino estraendo con etere; evaporato questo solvente si ottiene un residuo bruno-verdastro, che non tarda a solidificare.

Il prodotto solidificato, viene lavato a freddo parecchie volte con piccole quantità di etere; togliendo in questo modo la massima parte della sostanza bruna, rimane la parte cristallina poco colorata ed ora assai meno solubile nell'etere, che ascende in peso a circa il 15 per cento del tetraidrocarbazolo adoperato. Dopo alcune cristallizzazioni da questo solvente si ottiene il prodotto sufficientemente bianco e cristallizzato in cubetti riuniti a forma di tramoggia, oppure in lamine compatte, bianche, isolate o disposte a stella.

Per avere la sostanza pura conviene cristallizzarlo ancora alcune volte dall'alcool bollente, dal quale per raffreddamento si separa o nelle forme sopra accennate; oppure in laminette bianche, sottili, lucenti, che fondono a 158-159° in un liquido leggermente colorato in giallo che tosto imbrunisce.

Sottoposta all'analisi questa sostanza clorurata dette risultati conformi a quanto richiede la formola:

$$C_{13}H_{13}NCl_2$$

I. gr. 0,130 di prodotto diedero gr. 0,2928 di CO_2 e gr. 0,0644 di H_2O.

II. gr. 0,2236 di materia fornirono gr. 0,2498 di AgCl.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{13}H_{13}NCl_2$
	I.	II.	
C	61,41	—	61,42
H	5,45	—	5,12
Cl	—	27,65	27,90

Il prodotto puro è pochissimo solubile nell' alcool a freddo, solubile invece a caldo; nell'etere vi si discioglie con difficoltà e così pure nell'acqua. Ha carattere di una debole baso, si discioglie benissimo nell' acido cloridrico ($d = 1,19$) diluito con egual volume di acqua, non si discioglie che assai difficilmente in quello diluito al 10 per cento. La soluzione cloridrica concentrata dà con cloruro d' oro e con cloruro di platino i sali corrispondenti in forma di precipitati che rapidamente si decompongono.

Questa base ridotta con acido jodidrico e fosforo in tubo chiuso a 220-230° per 7 ore (una parte di base, una di fosforo rosso, dieci parti di acido jodidrico p. e. 127°) non perde completamente il cloro che contiene e si formano vari prodotti nei quali si sente forte l'odore degli isonitrili.

La riduzione della base operata invece con alcool amilico e sodio in eccesso dà migliori risultati in quanto che tutto il cloro ne viene eliminato, però sui prodotti della riduzione di questa sostanza ci riserbiamo di parlare iu un'altra comunicazione.

Da quanto abbiamo esposto risulta anzitutto che il joduro di metile ed il cloroformio agiscono sul tetraidrocarbazolo in modo perfettamente analogo.

Di fatto il joduro di metile agendo sul tetraidrocarbazolo forma in una prima fase della reazione la base terziaria, dando origine in fine un alcaloide che contiene un gruppo metilenico (CH_2) in più:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_8 \end{matrix}\!\!>NH + 2CH_3J = \begin{matrix} C_6H_8 \\ |(CH_2) \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>N.CH_3 + 2HJ .$$

Il cloroformio a sua volta dà col tetraidrocarbazolo il corrispondente composto clorurato secondario:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_8 \end{matrix} \!\!>\! NH + CHCl_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_8 \end{matrix}\!\!>\!(CCl_2)NH + HCl\ .$$

Inoltre è importante mettere in rilievo che questo è il primo caso in cui il cloroformio si comporta in tali reazioni come il joduro di metile, vale a dire che cede alla nuova sostanza il gruppo " CCl_2 ".

Se si tiene conto di tutto ciò e delle reazioni studiate in quei composti ai quali il tetraidrocarbazolo più rassomiglia, cioè negli indoli, appare assai probabile che anche nel nostro caso sieno avvenute reazioni simili a quelle che si effettuano nella trasformazione degli indoli in chinoline ed i prodotti da noi ottenuti potrebbero perciò essere derivati dell'acridina.

Facendo questa supposizione, che è certo assai verosimile, il modo più semplice di interpretare le trasformazioni avvenute deve essere fino a prova contraria il seguente:

```
  CH        CH2                     CH  CH2 CH2
 //  \     /  \                    //\  /  \/  \
CH   C----C    CH2                CH  C    C    CH2
|    ||   ||   |   +2CH3J=2HJ+    |   ||   ||   |    C14H17N
CH   C    C    CH2                CH  C    C    CH2
 \\ / \  / \  /                    \\/ \  / \  /
  CH   NH   CH2                     CH  N.CH3CH2
```

```
  CH        CH2                     CH  CCl2 CH2
 //  \     /  \                    //\  /  \  /\
CH   C----C    CH2                CH  C    C    CH2
|    ||   ||   ||  +CHCl3=HCl+    |   ||   ||   |    C13H13Cl2N,
CH   C    C    CH2                CH  C    C    CH2
 \\ / \  / \  /                    \\/ \  / \  /
  CH   NH   CH2                     CH  NH  CH
```

poichè, sebbene fino ad ora si sia sempre trovato che nella formazione del nucleo piridico dal pirrolico il quinto atomo di carbonio entra in posizione *meta* rispetto all'azoto, pure nel caso nostro certo nessuno vorrà a priori ammettere, che uno degli anelli benzolici del tetraidrocarbazolo venga alterato; perciò apparisce probabile, che il nuovo atomo di carbonio entri in posizione *para*.

Le reazioni da noi descritte sono quindi paragonabili, fino ad un certo punto, a quelle che avvengono nella sintesi dell'acridina dalla difenilammina operata da Bernthsen (1) per mezzo dell'acido formico e da Fischer e Körner (2) per azione del cloroformio:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > NH + HCOOH = 2H_2O + HC \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} N$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > NH + CHCl_3 = 3HCl + CH \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} N .$$

Però a proposito di questa analogia, bisogna rilevare il fatto nteressante, che il carbazolo *non idrogenato*, quando venga messo a reagire con cloroformio in soluzione di etilato sodico rimane inalterato.

Per avvalorare maggiormente le supposizioni da noi ora esposte sull'andamento delle trasformazioni che subisce il tetraidrocarbazolo nei trattamenti con joduro metilico e col cloroformio, occorrono altre ricerche da eseguirsi anche comparativamente sui composti idrogenati dell'*acridina* e su queste speriamo di poter presto darne comunicazione.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, giugno 1894.

Sulla maclurina e floretina;

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 28 giugno 1894*).

Nella nostra Memoria (3) sulla costituzione della cotoina, recentemente pubblicata, abbiamo dimostrato che questo composto, che

(1) Liebig's Ann. 224, 8.
(2) Berl. Ber. XVII, 102.
(3) Gazz. chim. XXIV, I, pag. 407.

è da riguardarsi come un etere mooometilico della benzofloroglucina, dà per trattamento coll'anidride acetica oltre al derivato biacetilico una sostanza, la quale ha la composizione della diacetilcotoina meno una molecola d'acqua:

$$\underset{\text{diacetato di ootoina}}{C_{18}H_{16}O_6} \qquad \underset{\text{nuovo composto}}{C_{18}H_{14}O_5}$$

Quest' ultimo, come s' è visto, non è altro che un prodotto di condensazione della cotoina con l'acido acetico e deve essere considerato come l'acetato d'una metildiossifenilcumarina, della formola:

$$C_6H_2(OH)OCH_3)\begin{cases} O-CO \\ \quad\;\; | \\ C=CH \\ | \\ C_6H_5 \end{cases}.$$

Noi abbiamo trovato che la maclurina e la floretina danno anche esse coll'anidride acetica sostanze analoghe a quella ottenuta dalla cotoina, e crediamo perciò che questi corpi abbiano costituzione simile al prodotto che deriva dalla cotoina.

Maclurina.

La sostanza greggia proveniente dalla fabbrica di E. Merck venne purificata nel seguente modo: la soluzione eterea, filtrata da un piccolo residuo insolubile a freddo nell' etere, dà per trattamento con nero animale un prodotto assai meno colorato; questo, che si deposita per concentrazione del liquido, venne fatto cristallizzare prima dall'acido acetico al 50 per cento e poi dall'acqua. Si ottiene così una polvere cristallina, gialla, che ha la composizione attribuitale da Hlasiwetz e Pfaundler (1), la quale venne confermata dal Beuedikt (2).

Il prodotto seccato nel vuoto sull' acido solforico contiene una

(1) Liebig's Annalen 127, 352.
(2) Ibid. 185, 117.

molecola d'acqua di cristallizzazione; all'analisi dette numeri conformi alla formola:

$$C_{13}H_{10}O_6 + H_2O .$$

I. 0,2018 gr. di sostanza dettero 0,4138 gr. di CO_2 e 0,0760 gr. di H_2O.

II. 0,1526 gr. di materia dettero 0,3116 gr. di CO_2 e 0,0564 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$
	I.	II.	
C	55,92	55,69	55,71
H	4,18	4,11	4,28

I cristalli seccati nel vuoto vennero indi deacquificati a 130-140°.

0,6216 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, perdettero 0,0360 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$
H_2O	5,79	6,43

La maclurina anidra dette poi all'analisi numeri corrispondenti alla formola:

$$C_{13}H_{10}O_6 ,$$

0,1684 gr. di sostanza dettero 0,3676 gr. di CO_2 e 0,0590 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}O_6$
C	59,53	59,54
H	3,89	3,81

che venne confermata da una determinazione del peso molecolare eseguita in soluzione acetica:

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
0,6154	0°,090	267	262

La formola proposta da Hlasiwetz è dunque perfettamente esatta.

Hlasiwetz considera la maclurina come una specie d'etere composto della floroglucina coll'acido protocatecico, e questa interpretazione della costituzione della maclurina crediamo sia tutt'ora quella generalmente ammessa. Sebbene non ci sia stato possibile d'ottenere colla maclurina per trattamento colla fenilidrazina e colla idrossilammina prodotti bene definiti, pure noi siamo propensi a ritenere che la maclurina abbia con maggiore probabilità una costituzione analoga a quella della cotoina e sia, cioè, un composto chetonico. Come è noto, una simile considerazione, è stata fatta da Etti ([1]) per l'acido tannico della Quercus pedunculata. La nostra supposizione viene avvalorata dal fatto, che la maclurina dà per azione dell'anidride acetica ed acetato sodico un composto analogo a quello che, assieme al diacetato, si ottiene dalla cotoina.

La cotoina,

$$C_{14}H_{12}O_4\ ,$$

dà, come abbiamo dimostrato recentemente ([2]), un prodotto di condensazione a cui spetta la formola empirica:

$$C_{18}H_{14}O_5\ ;$$

la maclurina si comporta analogamente, perchè dà del pari un prodotto, che ha la composizione d'una *pentaacetilmaclurina* meno una molecola d'acqua:

$C_{13}H_{10}O_6$	$C_{13}H_5O_6(C_2H_3O)_5 = C_{23}H_{20}O_{11}$	$C_{23}H_{18}O_{10}$
maclurina	pentaacetilmaclurina	prodotto di condensazione che fonde a 181-182°.

Hlasiwetz e Pfaundler ([3]) ottennero dalla maclurina un monoacetato oleoso, ma essi operarono col cloruro d'acetile, noi invece impiegando anidride acetica ed acetato sodico potemmo avere un prodotto cristallino, che fonde a 181-182°.

Per preparare questo composto si fa bollire 10 gr. di maclurina con 60 gr. di anidride acetica e 50 gr. di acetato sodico anidro

([1]) Monatshefte für Chemie **10**, pag. 647.

([2]) L. c.

([3]) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie III, pag. 435,

per 5 ore a ricadere. L'anidride viene indi eliminata distillando a pressione ridotta a b. m. ed il residuo lavato con acqua bollente per sciogliere l'acetato sodico. La massa brunastra, che così si ottiene, cede all'alcool freddo una materia resinosa, che in tal modo viene asportata, e cristallizza poi dall'alcool bollente in aghi bianchi, che fondono a 181-182°.

La sua composizione corrisponde alla formola:

$$C_{23}H_{18}O_{10} .$$

0,1884 gr. di sostanza, seccata a 130°, diedero 0,4194 gr. di CO_2 e 0,0678 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{18}O_{10}$
C	60,71	60,79
H	3,99	3,96

Da 10 gr. di maclurina si ebbero 6 gr. del nuovo prodotto; nell'alcool rimane disciolta una materia resinosa che non abbiamo potuto purificare ulteriormente.

L'acetato ora descritto viene facilmente saponificato dagli alcali caustici, ma i prodotti, che così si formano, sono tanto alterabili in soluzione alcalina, che, anche operando in un'atmosfera d'idrogeno, non abbiamo potuto studiarli. Per questo motivo abbiamo tentato di eseguire la saponificazione coll'acido jodidrico, che ci aveva dato buoni resultati nello studio del prodotto di condensazione derivante dalla cotoina. Coll'acetato della maclurina però sembra assai difficile ottenere la completa eliminazione dei gruppi acetilici, a meno di non voler insistere troppo nella ebollizione coll'acido jodidrico, nel quale caso poi si va incontro ad altra difficoltà, cioè alla scomposizione del fenolo cercato. Per analogia col fenolo ottenuto dalla cotoina era da aspettarsi la formazione d'un prodotto della formola:

$$C_{15}H_{10}O_6 ,$$

che avrebbe potuto prodursi secondo l'eguaglianza:

$$C_{23}H_{18}O_{10} + 4H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 4C_2H_4O_2 ;$$

le analisi del composto ottenuto oscillano invece fra i valori richiesti dalle formolo:

$$C_{17}H_{12}O_7 \quad \text{e} \quad C_{19}H_{14}O_8 .$$

Noi abbiamo bollito durante circa pn pajo d'ore 4 gr. dell'acetato con 40 cc. di acido jodidrico del punto di ebollizione 127°. Versando il prodotto nell'acqua ed aggiungendovi anidride solforosa per togliere il jodio libero, si depositano dopo qualche tempo squamette molto colorate, che vennero fatte cristallizzare dall'acqua bollente. Col nero animale la soluzione si scolora alquanto e dà per raffreddamento pagliette gialle, splendenti, che a 270° non fondono ancora. Sembra contengano acqua di cristallizzazione, che perdono nel vuoto o a 100°.

Le analisi dettero i seguenti resultati, a cui non possiamo attribuire che un valore molto relativo.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per		
	I.	II.	III.	IV.	$C_{15}H_{10}O_6$	$C_{17}H_{12}O_7$	$C_{19}H_{14}O_8$
C	62,15	62,20	61,86	61,14 [1]	62,93	62,19	61,62
H	3,67	3,53	3,69	3,89	3,49	3,66	3,78

Noi non osiamo nulla affermare nè rispetto alla costituzione della maclurina e meno ancora riguardo a quella dell' acetato da essa otteuuto, se però si vuole ammettere per la maclurina una costituzione analoga a quella della cotoina, sarebbero da adottarsi le seguenti formolo:

(?) CH_3O — [H, OH, H, OH] — $.CO.C_6H_5$ ——▷ (?) CH_3O — [H, O, H, O, CO, CH, $C.C_6H_5$] (C_2H_3O)

$C_{14}H_{12}O_4$ Cetoina $\qquad$ $C_{18}H_{14}O_5$

[1] H prodotto ohe ha servito per quest' ultima analisi, era stato preparato eon un'ebollizione meno prolungata (circa mezz'ora) dell'acetato con acido jodidrico.

H; HO, OH; H, $. CO . C_6H_3(OH)_2$; OH —▷ H, O; $(C_2H_3O)O$, CO; H, CH; O, $C.C_6H_2(OC_2H_3O)_2$; (C_2H_3O)

$C_{13}H_{10}O_6$ Maclurina $\longrightarrow$ $C_{23}H_{18}O_{10}$

In ogni modo però crediamo d'avere dimostrato che la maclurina può formare con eliminazione di *sei* molecole d'acqua un composto che contiene *cinque* residui dell'acido acetico.

Ammettendo nella maclurina un legame anidridico si dovrebbe aspettarsi, nel miglior caso, la formazione d' un derivato tetracetilico :

$$C_6H_3(OH) . O . CO . C_6H_3(OH)_2.$$

Floretina.

La floretina che ci ha servito nelle seguenti esperienze l'abbiamo preparata, coll' elegante metodo di Ugo Schiff ([1]), dalla florizina fornitaci dalla casa E. Merck di Darmstadt. Il prodotto venne purificato per cristallizzazione dell'acido acetico.

Abbiamo confermato la formola della floretina con la seguente analisi :

0,1980 gr. di sostanza ne dettero 0,0944 gr. di H_2O e 0,4774 gr. di CO_2.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{14}O_5$
C	65,75	65,69
H	5,29	5,11

Ugo Schiff descrive una diacetilfloretina amorfa, ottenuta col cloruro d' acetile ([2]). Senza dubbio l' anidride acetica in presenza d'acetato sodico anidro ha un'azione diversa da quella del cloruro d'acetilo e perciò il prodotto studiato da questo chiarissimo autore non poteva essere identico al nostro.

([1]) Liebig's Annalen der Chemie, vol. **172**, pag. 357.

([2]) Ibid., vol. **156**, pag. 2.

Anche la floretina dà coll'anidride acetica ed acetato sodico, similmente alla cotoina ed alla maclurina, un composto che ha la formola d'una *tetraacetilfloretina*, meno una molecola d'acqua :

$C_{15}H_{14}O_5$	$C_{15}H_{10}O_5(C_2H_3O)_4 = C_{23}H_{22}O_9$	$C_{23}H_{20}O_8$
floretina	tetracetilfloretina	prodotto di condensazione che fonde a 173°.

Questo corpo venne preparato bollendo a ricadere 10 gr. di floretina con 65 gr. di anidride acetica e 65 gr. di acetato sodico anidro. Dopo avere distillato a pressione ridotta a b. m. l'eccesso di anidride ed esaurito il residuo con acqua bollente e poi con alcool a freddo, si fa cristallizzare la parte che resta indisciolta dall'alcool bollente. Da questo solvente, in cui è poco solubile, si separa in forma di aghi bianchi, che fondono a 170-171°.

Il prodotto così ottenuto non è perfettamente puro, perchè assieme ad esso si forma un'altra sostanza, che si rinviene massime nei liquidi alcoolici, e che ha un punto di fusione più basso, 145-150°, dalla quale è assai difficile separarlo del tutto. Noi abbiamo perciò trasformato il composto acetilico nel fenolo corrispondente, per saponificazione con acido jodidrico, ed abbiamo poi preparato nuovamente l'acetato dal fenolo puro. Il prodotto riottenuto in questo modo, cristallizzato dall'alcool e dall'etere acetico, fonde a 173° e dà all'analisi resultati migliori.

Con questa sostanza venne eseguita la terza delle analisi, che qui riportiamo.

I. 0,1836 gr. di sostanza dettero 0,4344 gr. di CO_2 e 0,0772 gr. di H_2O.

II. 0,1862 gr. di sostanza dettero 0,4404 gr. di CO_2 e 0,0802 gr. di H_2O.

III. 0,1734 gr. di sostanza dettero 0,4118 gr. di CO_2 e 0,0773 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_{23}H_{20}O_8$
	I.	II.	III.	
C	64,53	64,50	64,77	65,09
H	4,66	4,78	4,95	4,76

Il nuovo composto è solubile nell' etere ed a caldo nell' alcool, nell' etere acetico, nell' acetone, nel benzolo e nell' acido acetico. Per raffreddamento si separa da tutti questi solventi quasi completamente.

Bollendo per circa mezz'ora il composto acetilico ora descritto con 10 volte il suo peso di acido jodidrico (p. eb. 127°), si ottiene, versando il liquido nell'acqua ed aggiungendovi anidride solforosa, un precipitato resinoso, che però dopo qualche tempo si trasforma in una massa cristallina. Il prodotto cristallizza dall'acido acetico al 50 per cento in aghi debolmente colorati in giallo, che fondono a 213°.

All'analisi dettero numeri conformi alla formola:

$$C_{17}H_{14}O_5 .$$

0,2162 gr. di sostanza dettero 0,5422 gr. di CO_2 e 0,0918 gr. di H_2O.

In 100 parti:

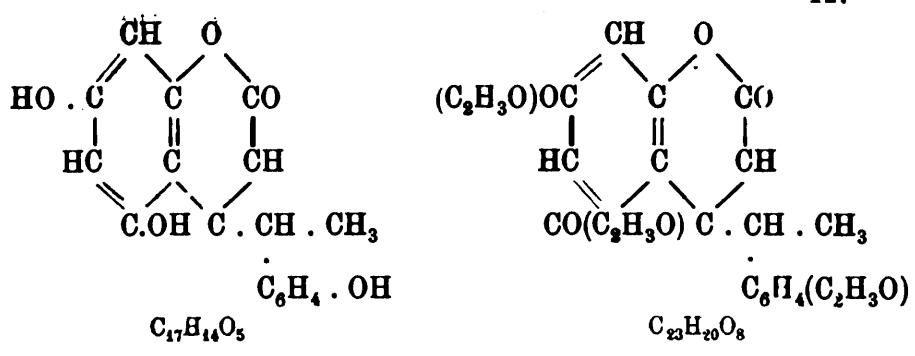
	trovato	calcolato per $C_{17}H_{14}O_5$
C	68,39	68,45
H	4,72	4,69

Il nuovo composto è solubile nell' alcool, nell' etere, nell' acido acetico e nell'etere acetico ed insolubile nell'etere di petrolio. Gli idrati ed i carbonati alcalini lo sciolgono. In soluzione idro-alcoolica dà col cloruro ferrico una colorazione rossastra.

Per ebollizione con anidride acetica ed acetato sodico, si ottiene, come s'è detto, l'acetato che fonde a 173°.

Volendo ammettere anche per la floretina una costituzione analoga a quella della cotoina, si potrebbero attribuire ai composti ora descritti le seguenti formole:

```
            CH
   HO . C//   \C . OH
        |      ||
       HC\\   /C . CO . CH . CH3
            C . OH          .
                          C6H4 . OH
```

$C_{15}H_{14}O_5$

che noi naturalmente non crediamo ancora sufficientemente dimostrate.

Bologna, maggio 1894.

Sopra il diisosafrolo e la cubebina;

nota di A. ANGELI e P. MOLE.

(Giunta l' 8 luglio 1894).

È noto che le olefine, in generale, hanno una grande tendenza a polimerizzarsi per azione di diversi reattivi. Così p. es. da un pezzo è noto che l'isobutilene e l'isoamilene per azione dell'acido solforico facilmente raddoppiano la loro molecola. Lo stesso vale anche per i composti aromatici a catena olefinica, ed a questo riguardo basti ricordare i polimeri dello stirolo, dell'anetolo e dell'isoeugenolo, recentemente ottenuto da Tiemann.

La costituzione di questi polimeri è ancora incerta e per questo motivo abbiamo creduto opportuno di studiare il composto :

$$[(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_5] ,$$

che noi abbiamo potuto ottenere per azione dell' acido cloridrico sopra i'isosafrolo :

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_5 .$$

Lo studio di questa sostanza oltre che da questo punto di vista,

presenta un notevole interesse anche per le probabili analogie di costituzione che passano fra il diisosafrolo e la *cubebina*.

La cubebina differisce infatti dall'isosafrolo per un atomo di ossigeno in più, che, senza dubbio, si trova sotto forma ossidrilica; per ossidazione al pari dell' isosafrolo fornisce acido piperonilico; una determinazione di peso molecolare, eseguita da Eykmann [1] in soluzione di uretano, condusse alla formola raddoppiata:

$$(C_{10}H_{10}O_3)_2.$$

Le analogie fra diisosafrolo e cubebina sono perciò molto intime, e non è quindi esclusa la possibilità di poter passare dall'uno all'altra, o reciprocamente. In questo modo, come si vede, dalla costituzione dell' uno si potrebbe dedurne quella dell' altra. Le nostre ricerche sono appena incominciate, e pubblichiamo questa nota preliminare al solo scopo di prender data.

Diisosafrolo.

Per preparare il diisosafrolo si riscaldano in tubi chiusi a 160° per 5 ore, volumi eguali di isosafrolo e di alcool saturo di acido cloridrico. Il contenuto dei tubi si presenta come una massa densa, colorata in bruno, che viene lavata con acqua e poi con un po' di alcool. Il prodotto viene in seguito sciolto nella sufficiente quantità di etere, il quale dopo qualche tempo lascia depositare una massa bianca costituita da sottili aghi. La sostanza filtrata alla pompa e lavata nuovamente con etere viene in fine ricristallizzata alcune volte dall'alcool, in cui a freddo è pochissimo solubile.

Il nuovo composto fonde a 145°, ed all'analisi diede numeri, che conducono alla formola più semplice:

$$C_{10}H_{10}O_2 \ .$$

I. gr. 0,1910 di sostanza diedero gr. 0,5202 di CO_2 e gr. 0,1091 di H_2O.

II. gr. 0,1996 di sostanza diedero gr. 0,5407 di CO_2 e gr. 0,1132 di H_2O.

[1] Berl. Berichte XXIII, 856.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	74,29	73,84	74,07
H	6,33	6,26	6,17

Abbiamo eseguita inoltre la determinazione del peso molecolare, col metodo crioscopico, impiegando diversi solventi. Sebbene i valori ottenuti non sieno molto esatti, tuttavia non lasciano dubbio che la sua molecola corrisponda alla formola

$$(C_{10}H_{10}O_2)_2.$$

Abbiamo incominciato le nostre ricerche collo studio dell'azione del bromo, in diverse condizioni, sopra il diisosafrolo, anche in vista del fatto che per analogo trattamento la cubebina dà bromoderivati con eliminazione degli ossidrili.

Trattando il diisosafrolo, in soluzione cloroformica, con una o due mol. di bromo, si nota sempre sviluppo di acido bromidrico e si arriva sempre ad un prodotto che molto probabilmente è un miscuglio di derivati bromurati. Siccome i rendimenti sono piuttosto piccoli e ripetendo per molte volte le ricristallizzazioni si ha perdita notevole di sostanza, così ancora non ci è stato possibile di arrivare ad una sostanza unica.

Le ripetute analisi accennano però che in questo modo si forma molto probabilmente un derivato bibromurato. Ripeteremo queste esperienze sopra una maggior quantità di materiale. Quando però si tratta questo prodotto direttamente con bromo, a freddo, e poi si elimina l'eccesso di bromo con anidride solforosa, si ottiene un prodotto, che ha grande rassomiglianza con un bromoderivato che si prepara dalla cubebina e che qui descriveremo.

Bromoderivato della cubebina $(C_{10}H_8Br_2O_2)_2$.

Nella preparazione di questa sostanza ci siamo attenuti alle prescrizioni date da Weidel [1]; Weidel però in tal modo è pervenuto al derivato

$$C_{10}H_7Br_3O_2,$$

[1] Jahresberichte 1877, 931.

che dal nostro differisce per un atomo di bromo in più. Egli ammette che il composto da lui ottenuto si formi secondo l'eguaglianza

$$C_{10}H_{10}O_3 + 2Br_2 = C_{10}H_7Br_3O_2 + H_2O + HBr.$$

Alla soluzione cloroformica di 2 gr. di cubebina venne aggiunta una soluzione cloroformica di gr. 3,58 di bromo, avendo cura di raffreddare.

Il liquido si colora successivamente in violaceo ed in verde, e si sviluppano vapori di acido bromidrico. Scacciato il cloroformio, si purifica il prodotto ottenuto dal benzolo e poi dall'etere petrolico.

La nuova sostanza si presenta in cristallini bianchi, che a 220° incominciano ad imbrunire per poi fondere a 229°.

All'analisi si ebbero i seguenti numeri, che concordano con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{10}H_8Br_2O_2 \quad .$$

I. gr. 0,1310 di sostanza diedero gr. 0,1804 di CO_2 e gr. 0,0307 di H_2O.

II. gr. 0,1922 di sostanza diedero gr. 0,2246 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	37,55	—	37,50
H	2,59	—	2,53
Br	—	49,68	50,00

Come si vede, operando nelle identiche condizioni, siamo pervenuti ad un prodotto che è diverso da quello descritto da Weidel; è bensì vero che Weidel non ne dà il punto di fusione; i risultati delle analisi però dimostrano in modo non dubbio che le sostanze sono differenti.

Bologna. Laboartorio di Chimica generale della R. Università. Giugno 1894.

Sopra la configurazione di alcune gliossime;

memoria di A. ANGELI e di G. MALAGNINI.

(*Giunta l' 8 luglio 1894*).

La natura delle interessanti isomerie che presentano le ossime, è stato oggetto in questi ultimi anni di viva discussione tra molti chimici eminenti e l' ipotesi che oramai meglio di ogni altra le spiega è quella di Hantzsch e Werner, secondo cui tali isomerie dipendono dalla differente configurazione del residuo ossimico.

I prodotti che si ottengono per azione dell' acido nitroso sopra alcuni composti non saturi, stanno in istretta relazione con le gliossime, e il loro studio tocca molto da vicino il problema che riguarda le isomerie che queste possono presentare.

In alcune precedenti comunicazioni ([1]), uno di noi ha dimostrato come impiegando un nuovo metodo di riduzione, dai perossidi :

$$\begin{array}{ccc} R-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ NO & - & ON \end{array} ,$$

in cui R rappresenta un residuo aromatico, si possa passare nettamente alle diossime :

$$R-C_2H_2(NOH)_2 .$$

Basandosi sopra questa trasformazione si è ammesso che alle gliossime, che in tal modo si formano, secondo la teoria di Hantzsch e Werner, spetti la configurazione :

$$\begin{array}{ccc} R-C & \text{————} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ N.OH & & HO.N \end{array} .$$

Questa supposizione è avvalorata dal fatto, che il perossido della benzildiossima, sottoposto allo stesso processo di riduzione, dà origine alla γ-benzildiossima, cui Hantzsch e Werner in base ai fatti

([1]) Gazz. chim. XXII, II, pag. 450 e seg.

scoperti da Victor Meyer, hanno attribuita la struttura:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,C & \text{———} & C\,.\,C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N\,.\,OH & & HO\,.\,N \end{array}.$$

Secondo questo modo di vedere gli atomi di ossigeno, nelle diossime, che si formano dai perossidi, conservano la stessa posizione reciproca che avevano nel perossido primitivo:

$$\begin{array}{ccc} -C & \text{——} & C- \\ \| & & \| \\ NO & - & ON \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} -C & \text{————} & C- \\ \| & & \| \\ N\,.\,OH & & HO\,.\,N \end{array}.$$

Il passaggio dai perossidi alle gliossime è stato effettuato in un grandissimo numero di casi e le esperienze eseguite in questo proposito si trovano descritte in una serie di memorie pubblicate in questi ultimi anni in questa Gazzetta.

Le diossime che si ottengono dai perossidi si trasformano per riscaldamento in composti isomeri, che sono sempre diossime. È noto che la teoria di Hantzsch e Werner per le diossime:

$$R-C(NOH)\,.\,C(NOH)-R$$

fa prevedere l'esistenza di tre isomeri, che in alcuni casi si sono anche potuti preparare, come p. es. le tre benzildiossime. Dalle ricerche di Hantzsch e dei suoi allievi si sa, che la natura del radicale R esercita un'influenza notevole di attrazione o di ripulsione sopra i due ossidrili ossimici, e che fra tutti i radicali, il metile CH_3, esercita la maggior azione ripulsiva sopra questo ossidrile.

In base a questi risultati, uno di noi ha attribuito la struttura:

$$\begin{array}{ccc} R-C & \text{——} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ HO\,.\,N & & HO\,.\,N \end{array}$$

alle diossime isomere (β) che dalle prime (α) si ottengono per azione del calore. Questa supposizione trova un appoggio nel fatto che i derivati acetilici delle α-diossime, con tutta facilità perdono una molecola d'acqua per dare le anidridi (azossazoli):

$$\begin{array}{ccc} R-C & \text{————} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ N\,.\,OH & & HO\,.\,N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} R-C & \text{——} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ N & & N \\ & \diagdown\ \ \diagup & \\ & O & \end{array}$$

mentre i derivati acetilici delle β-diossime, sottoposti ad analogo trattamento rigenerano le diossime primitive.

Tale comportamento dimostra che nelle β-diossime la tendenza ad anidrificarsi è di gran lunga minore e perciò è giusto ammettere che in questo caso sia maggiore la distanza fra i dee ossidrili. Che alle diossime, che si ottengono per riduzione dei perossidi, spetti la accennata configurazione è stato confermato in seguito da un'altra reazione scoperta da uno di noi. Riducendo il perossido della dibenzoilgliossima si perviene ad una diossima in cui la tendenza ad anidrificarsi è maggiore ancora. Basta infatti bollirla con alcool, trattarla a temperatura ordinaria con anidride acetica, oppure semplicemente fonderla, perchè perda una molecola d' acqua e si trasformi nel dibenzoilazossazolo. Anche a questa diossima spetterà quindi la configurazione:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . CO . C & \text{———} & C . CO . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N . OH & & HO . N \end{array} .$$

Questo sta in buona armonia coi fatti trovati da Hantzsch, per cui il benzoile esercita sull' ossidrile ossimico un'azione ripulsiva maggiore di quella del fenile.

Il processo di riduzione per il quale dai perossidi si passa alle gliossime presenta quindi una certa analogia con la trasformazione delle anidridi di alcuni acidi non saturi, negli acidi corrispondenti:

$$\begin{array}{l} R - C . CO \searrow \\ \quad\;\; \| \qquad\quad O \\ R_1 - C . CO \nearrow \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C - C . COOH \\ \quad\;\; \| \\ R_1 - C . COOH \end{array} .$$

Così p. es. dalle anidridi maleica e citraconica si passa agli acidi maleico e citraconico:

$$\begin{array}{l} H . C . CO \searrow \\ \quad\; \| \qquad\quad O \\ H . C . CO \nearrow \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H . C . COOH \\ \quad\; \| \\ H . C . COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 . C . CO \searrow \\ \qquad\; \| \qquad\quad O \\ \quad H . C . CO \nearrow \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 . C . COOH \\ \qquad\; \| \\ \quad H . C . COOH \end{array}$$

e non già agli acidi fumarico e mesaconico. E reciprocamente, come dalle differenti gliossime isomere, si ottiene sempre lo stesso perossido, così anche negli acidi accennati i due diversi isomeri danno origine a una sola anidride.

Questi erano i fatti da noi trovati e che stanno in buona armonia con la teoria di Hantzsch e Werner, allorchè comparve una memoria di Beckmann e Köster ([1]) sulle benzildiossime in cui questi autori arrivarono a risultati che apparentemente stanno in disaccordo con le vedute ora esposte.

Beckmann si basa principalmente sopra i prodotti che egli ottiene per mezzo delle sue interessanti trasformazioni operate dai composti alogenati del fosforo, o dall' acido solforico. È noto che le diverse forme isomere delle diossime si possono trasformare per azione di questi reattivi in composti amidati, che possono essere diversi a seconda dell'ossima da cui derivano, e che queste metamorfosi possono servire a determinare la loro configurazione:

```
R—C—R₁
   ||        ——▷    R . CO . NH . R₁
   N . OH

R—C—R₁
   ||        ——▷    R . NH . CO . R₁
HO.N
```

Basandosi sopra le esperienze di Victor Meyer, Hantsch e Werner hanno attribuito alle tre diossime del benzile, la configurazione:

```
C₆H₅ . C——————————C . C₆H₅
        ||                  ||              α
   HO . N          HO . N

C₆H₅ . C——————————C . C₆H₅
        ||                  ||              β
   HO . N                N . OH

C₆H₅ . C——————————C . C₆H₅
        ||                  ||              γ
        N . OH   HO . N
```

([1]) Liebig's Annalen **274**, 1.

Dalla β-benzildiossima, Beckmann e Köster col loro processo di trasformazione ottennero ossanilide,

$$C_6H_5 . NH . CO . CO . NH . C_6H_5 ,$$

e questo risultato sta in buona armonia con le vedute di Hantzsch e Werner. Dalla α-benzildiossima Beckmann ottenne la dibenzenilazossima :

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ N & & C-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5-C & \text{———} & N \end{array} ,$$

per spiegare la formazione della quale egli attribuisce all' α-diossima la formola :

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & \text{————————} & C-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N.OH & & HO.N \end{array} .$$

Per analogo trattamento, dalla γ-benzildiossima Beckmann ottenne del pari dibenzenilazossima. Operando però invece che a -20^0 alla temperatura d'ebollizione dell' etere, dalla γ-diossima egli ottenne la fenilbenzoilurea :

$$C_6H_5 . NH . CO . NH . CO . C_6H_5 .$$

Beckmann interpreta la formazione di questa sostanza ammettendo che alla γ-diossima spetti la configurazione :

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & \text{————————} & C-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HON & & HON \end{array} .$$

A noi sembra che dalle esperienze di Beckmann, malgrado la loro eleganza, non si possano trarre le conclusioni a cui pervenne questo chiaro autore, perchè sta il fatto che partendo da due ossime diverse la α-diossima e la γ-diossima del benzile, si ottiene la stessa sostanza, la dibenzenilazossima.

Per questi motivi abbiamo ritenuto opportuno di estendere le esperienze di Beckmann alle due diossiome:

$$\begin{array}{llll} (CH_2O_2).C_6H_5.C & \text{———} & C.CH_3 & \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| & & \| & \alpha \\ \quad\quad\quad\quad\quad N.OH & & HO.N & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} (CH_2O_2).C_6H_5.C & \text{———} & C.CH_3 & \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| & & \| & \beta\ , \\ \quad\quad\quad\quad HO.N & & HO.N & \end{array}$$

che uno di noi ha descritto due anni or sono.

Queste diossime corrispondono rispettivamente alla γ-diossima ed alla α-diossima del benzile.

Noi abbiamo operato con pentacloruro di fosforo in soluzione eterea, raffreddando con ghiaccio e sale.

Dall' α-diossima ottenemmo due sostanze cui con tutta probabilità spetta la struttura:

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ N & & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ (CH_2O_2).C_6H_3-C & \cdots\cdots & N \end{array}$$

e

$$CH_3.CO.NH.CO.NH.C_6H_5.(O_2CH_2).$$

La prima abbiamo potuto anche prepararla sinteticamente, seguendo il metodo di Tiemann, per successiva azione dell' idrossilammina e dell'anidride acetica sopra il nitrile piperonilico:

$$(CH_2O_2).C_6H_3.CN + NH_2OH = (CH_2O_2).C_6H_3.C\begin{cases} NOH \\ NH_2 \end{cases}$$

$$(CH_2O_2).C_6H_3.C\begin{cases} NOH \\ NH_2 \end{cases} + CH_3.COOH = (CH_2O_2).C_6H_3.C\begin{cases} NO.CO.CH_3 \\ NH_2 \end{cases} + H_2O$$

$$(CH_2O_2).C_6H_3.C\begin{cases} NO.CO.CH_3 \\ NH_2 \end{cases} = \begin{array}{ccc} & O & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ N & & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ (CH_2O_2).C_6H_3-C & \text{——} & N \end{array} + H_2O$$

Per analogo trattamento, dalla nostra β-diossima ottenemmo soltanto l'azossima sopra accennata. In questa reazione si nota anche la formazione di piccola quantità di nitrile piperonilico.

Anche in questo caso dalle due differenti ossime si arriva ad una stessa sostanza, tranne per la α-diossima, dove insieme all'azossima si forma l'acetilpiperilurea.

Azione dell'ossicloruro di fosforo sull' α-diossima.

All'incirca 5 gr. di α-diossima ottenuta dal perossido dell'isafrolo, dapprima seccati e polverizzati vennero posti in una bevuta e vi si versò sopra dell' ossicloruro di fosforo tanto da ricoprirli. Lasciando a sè alcuni minuti, avviene una reazione violenta, il liquido annerisce ben presto, si sviluppa gran copia di fumi bianchi e si ottiene a reazione finita una sostanza bruna, pastosa, la quale dopo aggiunta d'acqua si solidifica. Il corpo ottenuto si purifica nel modo migliore mediante il benzolo. In questo solvente è solubilissimo e così si può liberare da una sostanza, che si forma insieme ad esso nella reazione, e che non si potè studiare per la sua esiguità. Distillando il benzolo fino a secco, si ottiene una sostanza facilmente cristallizzabile, ancora fortemente colorata in bruno. Essa si scioglie nell' etere di petrolio bollente in discreta quantità e per concentrazione del liquido si hanno numerosi cristallini gialli. Bellissimi cristalli si ottengono dal benzolo dopo tale trattamento, e quasi incolori. Fondono a 116-117^0 e sono dotati di odore simile a quello della cumarina, quantunque meno aggradevole.

La sostanza è insolubile in potassa; è isomera col composto furazanico dell'isafrolo, corrispondendo alla formola $C_{10}H_8N_2O_3$. Infatti :

I. gr. 0,1918 di sostanza diedero gr. 0,4140 di CO_2 e 0,0702 gr. di H_2O.

II. gr. 0,1722 di sostanza svolsero cc. 20,3 d' azoto, misurati a 17^0,2 e a mm. 756. di pressione.

Per 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_8N_2O_3$
	I.	II.	
C	58,86	—	58,82
H	4,06	—	3,92
N	—	13,84	13,72

La formola di struttura del nuovo composto è la seguente:

$$(O_2CH_2) . C_6H_3 . C\begin{cases} N=C-CH_3 \\ \quad | \qquad | \\ N-O \end{cases} ,$$

e viene confermata dalla sua sintesi. Esso è dunque un'azossima.

Sintesi dell'azossima.

Si cominciò dal preparare del nitrile piperonilico e lo si ebbe, come già uno di noi aveva mostrato, trasformando il perossido dell' isafrolo nell' isomero solubile in soluzione alcalina, mediante potassa alcoolica, e ossidandolo poscia, sempre in soluzione alcalina, mediante il permanganato potassico. Ottenuto il nitrile, che fonde a 94°, seguendo le istruzioni di Tiemann si pose in un tubo chiuso, colla quantità calcolata di cloridrato d'idrossilammina (una molecola di NH_4O . HCl per una molecola di nitrile e mezza molecola di Na_2CO_3) e si riscaldò a 110° in un bagno ad acqua per circa 5 ore. Dopa questo tempo, aperto il tubo, si notò che la reazione era avvenuta sebbene incompletamente. Si separò il nitrile non combinato mediante l' etere di petrolio, in cui è solubile a caldo, e rimase indietro un corpo cristallino, giallo di colore, solubile in benzolo, che si presenta sotto forma di sottili aghi, fusibili a 143°.

Di questa sostanza venne eseguita una determinazione d' azoto, la quale dimostra che una molecola di nitrile si è sommata con una di idrossilammina dando la corrispondente amidossima:

$$(O_2CH_2) . C_6H_3 . C\begin{cases} NOH \\ NH_2 \end{cases} .$$

Infatti:

Gr. 0,1560 di sostanza, dettero, misurati a 20°,8 e a mm. 757, cc. 21,2 di azoto.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_8N_2O_3$
N	15,85	15,55

Questa sostanza è in grado di reagire coll' anidride acetica per

dare un acetilderivato. Infatti versando su di essa, dopo disseccata, dell'anidride acetica, si vede che si scioglie subito con grande facilità e pochi momenti dopo si separa una sostanza bianca, insolubile nell'anidride. Togliendo l'eccesso di anidride col carbonato sodico e facendo cristallizzare dal benzolo la sostanza, si ottiene bianchissima, dotata d'odore simile a quello della cumarina e fondente a 128°.

Tale composto deve essere della struttura seguente:

$$(O_2CH_2) . C_6H_3 . C \begin{cases} NH_2 \\ N-O-CO-CH_3 \end{cases}$$

Riscaldato alcuni gradi al di sopra del suo punto di fusione, perde una molecola d'acqua e dà una sostanza che facilmente si riconosce essere l'azossima. Fonde a 116-117°, è solubilissima nel benzolo e dà i cristalli identici a quelli della predetta sostanza.

La seguente determinazione d'azoto ne conferma l'identità:

Gr. 0,1662 di sostanza diedero cc. 19,9 d'azoto, misurati a 20°,5 e 756 mm. di pressione.

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_3$
N	13,91	13,72

Azione del pentacloruro di fosforo sull'α-diossima.

Si versò in una bevuta dell'etere anidro e vi si aggiunse qualche grammo di pentacloruro di fosforo. Poi si raffreddò bene con ghiaccio e sale e per piccole porzioni, mantenendo il liquido agitato, vi si fece cadere entro dell'α-diossima polverizzata e secca. Si nota subito una colorazione gialla del liquido; tuttavia si lasciò a sè per circa mezz'ora, agitando il miscuglio di tratto in tratto. In capo a questo tempo si decantò l'etere versandolo in una bevuta contenente del ghiaccio, si lavò con potassa a freddo allo scopo di togliere l'ossima che eventualmente fosse rimasta inalterata, e si svaporò l'etere, separato dalla soluzione alcalina.

La sostanza che così si ricava, venne bollita con benzolo, e subito si vide che essa era composta di due parti, l'una solubilissima in benzolo, l'altra insolubile.

La porzione solubile venne cristallizzata dal benzolo e purificata coll'etere di petrolio; per concentrazione di esso si ebbero i cristalli caratteristici della azossima ottenuta precedentemente per azione dell'ossicloruro di fosforo. Fonde come questa a 116-117°.

La parte insolubile in benzolo, venne purificata cristallizzandola dall'alcool, e dopo alcuni trattamenti con esso, e coll'aiuto del nero animale, si ottenne bianchissima, in lunghi aghi. Il suo punto di fusione è vicino a 216°. I numeri che diede all'analisi tornano per la formola $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

I. gr. 0,1910 di sostanza diedero gr. 0,3764 di CO_2 e gr. 0,0710 di H_2O.

II. gr. 0,2179 di sostanza diedero cc. 23,5 d'azoto a 20° e 751 mm. di pressione.

Per 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{10}N_2O_4$
	I.	II.	
C	53,74	—	54,05
H	4,58	—	4,50
N	—	12,47	12,61

Riguardo alla formola di struttura di questa sostanza, noi riteniamo che la seguente sia la più probabile :

$$(O_2CH_2) . C_6H_3 . NH . CO . NH . CO . CH_3 .$$

Sarebbe dunque l'*acetilpiperilurea.*

Potrebbe darsi che la sostanza avesse la formola :

$$(O_2CH_2) . C_6H_3 . CO . NH . CO . NH . CH_3$$

oppure che non fosse un'urea, ma un'ossanilide della formola :

$$(O_2CH_2) . C_6H_3 . NH . CO . CO . NH . CH_3 .$$

Ma quest'ultima ipotesi è già a priori poco probabile per il fatto che Beckmann ottenne un' ossanilide dalla β-diossima del benzile' senza altri prodotti, invece qui abbiamo avuto contemporaneamente l'azossima.

Allo scopo di studiare la costituzione di questa sostanza, furono

fatti parecchi tentativi. Venne bollita con acido cloridrico concentrato, ma non si ebbero sostanze definite; venne trattata con potassa alcoolica, ma la poca quantità dei prodotti di scissione ci fece abbandonare tale via.

Infine si fece bollire a lungo con potassa di media concentrazione e vennero raccolti i vapori svolgentisi nell' acido cloridrico. Si nota odore d'ammoniaca, non però di metilammina, e il liquido evaporato dà cloruro d'ammonio.

Non si notò mai formazione d'acido piperonilico, il quale per la sua poca solubilità in acqua facilmente doveva lasciarsi scoprire; così pure non si trovarono neanche traccie d' acido ossalico colle reazioni di questo acido. Infine le acque alcaline, estratte con etere dopo acidificazione con acido solforico, diedero per evaporazione dell'etere, distinto odore d'acido acetico. Inoltre si preparò il sale d'argento e si ebbero le caratteristiche dell'acetato d'argento; anche il cloruro ferrico diede la sua reazione.

Questi fatti confermano trattarsi realmente dell'acetilpiperilurea e quindi riteniamo esatta la formola da noi attribuita al composto in parola.

Azione dell' ossicloruro di fosforo sulla β-diossima.

La β-diossima dell'isafrolo venne trattata nello stesso modo usato per l' α-diossima, coll' ossicloruro di fosforo. Si ebbe la stessa sostanza solubilissima in benzolo, solubile a caldo in etere di petrolio, fusibile a 116-117°. Per maggior sicurezza venne eseguita una determinazione d'azoto che ne dimostra l'identità.

Gr. 0,1875 di sostanza svolsero cc. d'azoto 22,3 misurati a 17° e 753,5 mm. di pressione.

Per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_3$
N	13,93	13,72

In questa violenta reazione si forma inoltre un' altra sostanza, cioè il nitrile piperonilico. Ce ne accorgemmo nel modo seguente. Si notò che le acque di lavaggio del prodotto di trasformazione, avevano un sapore assai dolce. Preparando per altro scopo del nitrile piperonilico, si osservò che questo corpo è dotato di sapore

dolcissimo, bruciante se molto concentrato. Si estrassero allora con etere le acque di lavaggio indicate di sopra, e si ebbero degli aghetti che per tutti i loro caratteri corrispondevano a quelli del detto nitrile, quindi rimane provata la sua produzione nella reazione di Beckmann.

Azione del pentacloruro di fosforo sulla β-diossima.

Si operò perfettamente come nel caso dell'α-diossima. Soltanto essendo la β-diossima quasi insolubile nell'etere, si dovette lasciare per un tempo più lungo il pentacloruro in presenza della diossima. Una volta rimase una notte, un'altra tre ore. Si ebbe sempre l'azossima indicata, fondente a 116-117° e in questo caso si ebbe anche formazione di nitrile. Non si ebbe per altro produzione dell'urea.

Prodotti che si ottengono dai derivati acetilici delle due diossime.

I derivati acetilici delle due diossime provenienti dall' isafrolo, furono già descritti in una memoria precedente ([1]). Siccome i derivati acetilici dell' α-diossima dell' anetolo e della γ-diossima del benzile trattati con potassa danno il derivato furazanico anzichè la diossima, mentre i diacetati della β-diossima dell'anetolo e dell'α-diossima del benzile sottoposti allo stesso trattamento ridanno l'ossima corrispondente, così volemmo vedere se tale parallelismo di comportamento continuava ad esistere nel nostro caso. E il fatto mostrò che avviene proprio la stessa cosa.

Preparati i derivati acetilici delle due diossime, si posero in due bevute con soluzione di potassa. Riscaldando leggermente, il derivato dell' α-diossima si trasforma in una sostanza fusa, oleosa, che separata e sciolta in alcool, cristallizzò in belle laminette splendenti, che fondono a 86°, dandosi a conoscere a questi caratteri per il derivato furazanico che si ottiene dall'isafrolo.

Invece il diacetato della β-diossima si scioglie completamente, e facendo passare attraverso alla soluzione una corrente di acido

([1]) Gazz. chim. XXII, II.

carbonico, si ha una sostanza bianca che cristallizzata dall'alcool, fonde a 209° con decomposizione e non è altro che la β-diossima.

La determinazione d'azoto seguente ne dà la certezza.

Gr. 0,2017 di sostanza diedero cc. d'azoto 22,5 misurati a 19°,7 e 748 mm. di pressione.

Per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_2O_4$
N	12,65	12,61

Azione dell' acqua sulle due diossime.

Per farci un criterio della facilità più o meno grande delle due diossime a dare il composto furazanico, ossia l'anidride, chiudemmo una certa quantità di queste sostanze in due tubi in presenza di acqua e riscaldammo per circa tre ore a 160°.

Aperti i tubi, trovammo che l'α-diossima si era trasformata completamente nel derivato furazanico; la β-diossima era divenuta anche essa in gran parte furazano, però c'era ancora un po' di diossima inalterata che si riconobbe trattando con potassa e prussiato rosso.

Allora giudicando di aver riscaldato a una temperatura troppo elevata si fece un' altra prova. Si chiusero le due ossime con acqua in due tubi e si riscaldarono questi per circa tre ore a 130°.

In questo caso notammo che l'α-diossima era trasformata in gran parte nel furazano, però non del tutto, perchè si aveva anche dell'ossima; questa per altro non era più α-diossima, bensì β-diossima; infatti fondeva presso a 209°.

Il tubo contenente la β-diossima diede anch' esso del furazano, ma in copia molto minore del precedente, mentre rimase buona parte della β-diossima inalterata.

Questi risultati se dimostrano ancora una volta la stretta analogia che passa fra la γ-diossima e l' α-diossima del benzile con quelle da noi studiate, non ci permettono di stabilire in modo sicuro la configurazione di queste ultime. Entrambe, per identico trattamento, danno l' azossima, e perciò la formazione di questa sostanza non si può utilizzare per il nostro scopo.

Volendo poi spiegare come dalla nostra α-diossima,

$$\begin{array}{l} (CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, C\text{———————}C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N.OH \quad HO.N \end{array} ,$$

possa formarsi l'acetilpiperilurea, secondo le vedute del Beckmann bisognerebbe attribuirle la configurazione :

$$\begin{array}{l} (CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, C\text{———————}C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad HO.N \qquad\quad HO.N \end{array} .$$

Le due reazioni adunque, quella di Beckmann e la nostra, in questo caso conducono a risultati opposti.

Noi però diamo la preferenza ai risultati delle nostre reazioni, e su questo insistiamo principalmente per due motivi.

In primo luogo perchè non è da ammettersi che nelle diossime, che dai perossidi si ottengono mediante un processo di riduzione che avviene a bassa temperatura ed in modo netto e quantitativo, possa effettuarsi un notevole mutamento nella posizione reciproca dei due atomi di ossigeno.

Secondariamente poi, perchè nelle trasformazioni di Beckmann in una prima fase i gruppi ossidrilici vengono rimpiazzati da due atomi di cloro,

$$\begin{array}{l} R\text{—}C\text{————————}C\text{—}R \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \quad\;\; N.OH \quad HO.N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R\text{—}C\text{——}C\text{—}R \\ \quad\;\; \| \qquad \| \\ \quad\;\; N \qquad N \\ \quad\;\; . \qquad\; . \\ \quad\;\; Cl \qquad Cl \end{array} ,$$

talchè i prodotti finali che si ottengono, piuttosto che dalle diossime, derivano dalle cloroimmidi che prima si formano, e la configurazione delle quali potrebbe essere anche diversa da quelle delle ossime primitive.

Su questo secondo punto, pare ne convenga anche lo stesso Beckmann, giacchè in una memoria recentemente comparsa (1) non esclude la possibilità che nelle sue trasformazioni, in una prima

(1) Berl. Berichte XXVII, 312.

fase, possa avvenire talvolta il passaggio più o meno completo di una ossima nell'altra.

Diremo infine che riguardo al processo di anidrificazione delle benzildiossime, Beckmann fa notare che l'anidride finora non è stata ottenuta direttamente nè dalla γ-diossima nè dall'α-diossima libere, e che entrambe prima di perdere una molecola di acqua passano nella β-diossima, in cui la distanza fra gli ossidrili è massima. Questo nel caso nostro non si può ammettere, giacchè non ci è stato possibile di preparare l'ossima

$$\begin{array}{cc} R-C & -C-CH_3 \\ \| & \| \\ HO.N & N.OH \end{array},$$

corrispondente alla β-diossima del benzile. L'esistenza di tale ossima, per quanto prima abbiamo detto, è molto improbabile.

Bologna, giugno 1894.

Sulla variabilità del calore specifico dell' acqua fra 0° e + 32°;

di A. BARTOLI ed E. STRACCIATI.

(Sunto degli autori).

(*Giunta l'8 luglio 1894*).

Gli autori hanno eseguito il progetto d'esperienze, che avevano annunciato precedentemente (Journ. de Phys., t. V, p. 570; 1886) e che avevano per oggetto la determinazione del calore specifico dell'acqua fra 0° e + 35° (1).

Si sa, che la misura di questa costante, della più alta importanza

(1) Il lavoro degli autori trovasi pubblicato negli Atti dell'Accademia Gioenia, Catania 1892 e nel Nuovo Cimento 3ª, t. 32, anno 1892 e Rendiconti del R. Istituto Lombardo, 1893.

nelle ricerche calorimetriche, è stata intrapresa da un gran numero di fisici. La maggior parte dei risultati però discordano tra loro, tantochè si poteva dire che il calore specifico dell' acqua non era noto finora coll'approssimazione necessaria. Gli autori hanno colmata questa lacuna.

Essi hanno impiegato tre metodi sperimentali:

1° Facendo cadere nell'acqua del calorimetro delle palline metalliche scaldate a 100° e di cui si conosceva il calore specifico vero fra 0° e 100°.

Questo metodo è stato pure impiegato col platino ed il mercurio per liquido calorimetrico.

2° Aggiungendo all' acqua del calorimetro una determinata massa d'acqua a 0° od a 100°;

3° Aggiungendo all' acqua del calorimetro, che era ad una temperatura più elevata di quella dell'ambiente, una determinata massa d'acqua alla temperatura ambiente.

Con questi tre metodi essi hanno eseguito più di 2000 esperienze ed impiegato nove anni di lavoro con la collaborazione di diversi giovani fisici.

La misura delle temperature fu oggetto di minuziosissime cure. Furono adoperati ventisette termometri, di cui quattro erano dei campioni Tonnelot identici a quelli forniti al Bureau internazionale di pesi e misure di Sevres; altri quattro erano dei campioni per determinazioni secondarie e quattordici erano dei termometri calorimetrici Baudin divisi in cinquantesimi di grado. Nel corso delle ricerche furono pure adoperati diversi altri termometri Geissler e Tonnelot.

I termometri campioni Tonnelot in vetro duro erano stati costruiti secondo le norme prescritte dal Bureau internazionale. Ne fu prima verificata l' equidistanza dei tratti, di poi se ne eseguii il calibraggio coi metodi seguiti al Bureau di Sevres ed infine se ne determinarono i coefficienti di pressione e l' intervallo fondamentale coi metodi indicati dal signor Guillaume.

La posizione dello zero a zero (cioè dopo un lungo soggiorno nel ghiaccio fondente) era pressochè invariabile $\left(\frac{1}{1000}\right.$ di grado circa di variazione per mese) e veniva determinata annualmente. Le variazioni dello zero alle diverse temperature erano calcolate

pei termometri in vetro duro servendosi dei dati del signor Guillaume; per gli altri, esse furono l'oggetto d'uno studio speciale.

La correzione dei termometri campioni relativamente al termometro a gas fu stabilita per uno dei campioni dal signor Guillaume al Bureau di Sevres servendosi dei dati del signor Chappuis. Per due altri campioni la correzione era stata determinata dal signor Bartoli a Firenze facendo una lunga serie di misure dirette. Infine il quarto campione fu confrontato dal signor Prof. Rowland con sei termometri paragonati col termometro a gas nei suoi studii sulla teoria meccanica del calore.

Per riguardo ai termometri calorimetrici furono studiati i coefficienti di pressione, le variazioni annuali dello zero a zero (che erano piccolissime), la depressione dello zero fra 0^0 e $+ 38^0$ ed infine furono paragonati coi campioni per determinare una correzione completa, che riducesse le temperature al termometro a gas.

Questo confronto fu minutissimo e durò quattro anni: esso era fatto in un grande recipiente di 500 litri circa pieno d'acqua frequentemente agitata e mantenuta alla temperatura ambiente in una camera esposta a nord. La temperatura dell'acqua determinata coi tre campioni presentava, fatta ogni correzione, degli spostamenti tutt'al più di un millesimo di grado circa.

L'apparecchio, che serviva a determinare il calore specifico dell'acqua col primo metodo (immersione dei metalli caldi) era costituito, nelle sue parti essenziali, d' una stufa e d' un calorimetro. La stufa era a vapore d'acqua bollente, a doppia parete conteneva nel suo mezzo un tubo di ottone, che serviva a ricevere le palline metalliche. La stufa poteva essere ruotata rapidamente su due perni affine di far cadere le palline nel calorimetro. La temperatura delle palline era esattamente eguale a quella del vapor d'acqua e con esperienze preliminari gli autori s'assicurarono, che il calore perduto durante la caduta delle palline era assolutamente trascurabile.

Il calorimetro era del tipo Berthelot; le sue dimensioni nelle misure fatte coi tre metodi variarono da 200 cc. a 9 litri.

Nelle diverse serie d'esperienze si faceva variare la temperatura iniziale del calorimetro da 0^0 a 30^0; e si cercava di ottenere, che essa fosse eguale alla temperatura dell' ambiente. In tal caso si potevano trascurare le variazioni di temperatura del calorimetro

prima della miscela: il massimo di temperatura era raggiunto alla fine d'un minuto circa; la correzione relativa all'irraggiamento era pertanto piccolissima (nella massima parte dei casi variando tra due e quattro millesimi di grado).

Per calcolare il calore ceduto all'acqua dai metalli servirono i dati di diversi sperimentatori, che hanno determinato il calore specifico di essi metalli da 0^0 a T. Per lo stagno le misure furono fatte dagli autori medesimi. Del resto le variazioni del calore specifico dei metalli colla temperatura poco influiscono sui risultati.

Riunendo le diverse serie fatte con temperature iniziali del calorimetro poco differenti, essi hanno calcolato il calore specifico medio tra la temperatura iniziale t e finale T del calorimetro. Essi hanno ammesso, che questo calore specifico medio coincida col calore specifico vero a $\frac{t+T}{2}$, che si trovava così determinato per un gran numero di temperature fra 0^0 e 35^0. Con questi valori per ciascuno dei metalli impiegati si tracciò una curva a mezzo della quale si determinò il calore specifico vero a ciascun grado di temperatura da 0^0 a 35^0. Questi valori sono registrati in una tavola, che si troverà più sotto.

L'apparecchio impiegato per le determinazioni fatte col secondo metodo non differisce menomamente, per la disposizione, da quello adoperato altra volta dal signor Rowland; soltanto le dimensioni erano più grandi.

Si riempiva una bottiglia in nickel di parecchi litri di capacità e la si lasciava soggiornare per 24 ore entro una gran cassa piena di più quintali di ghiaccio.

Quando la temperatura era stazionaria ed inferiore a 0^0,020, si faceva cadere una certa quantità dell'acqua della bottiglia in una quantità determinata d'acqua alla temperatura ambiente, che era contenuta nel calorimetro. Si poteva così, fatta ogni correzione, costruire una curva, che dava il calore specifico vero alle diverse temperature.

Nella tavola, che segue, sono trascritti i risultati dell'autore. Le colonne da 2 a 7 contengono i calori specifici veri secondo le misure fatte coi metalli; la colonna 8 contiene la media di queste misure; la colonna 9 i risultati ottenuti col secondo metodo e la colonna 10 dà la media fra le colonne 8 e 9.

La colonna 11 infine dà il calore specifico vero dell' acqua tra 0^0 e 35^0, calcolato coll'equazione :

$$C_t = 1{,}006630 - 0{,}000593962;\ t + 0{,}000004338650\ t^2 + 0{,}000000425520;\ t^3 - 0{,}000000002819\ t^4$$

che di tutte le formolo dall' autore tentate è quella che ha dato i risultati più soddisfacenti.

I calori specifici sono riferiti al calore specifico vero a $+ 15^0$ preso come unità.

Temperatura	Platino	Rame (palle grosse)	Rame (palle pico.)	Stagno	Argento	Piombo	Media dei metalli	Acqua 2° metodo	Media (acqua-metallo)	Calore specifico calcolato
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0°	1,00631	1,00719	1,00847	1,00399	1,00323	1.00388	1,00551	1,00777	1,00664	1,006630
1	1,00577	1,00656	1,00781	1,00362	1,00300	1,00360	1,00506	1,00696	1,00601	1,006041
2	1,00513	1,00596	1,00709	1,00328	1,00281	1,00332	1,00460	1,00626	1,00543	1,006463
3	1,00459	1,00533	1,00642	1,00297	1,00258	1,00314	1,00417	1,00561	1,00489	1,004698
4	1,00408	1,00471	1,00577	1,00263	1,00235	1,00293	1,00374	1,00496	1,00435	1,004350
5	1,00353	1,00415	1,00519	1,00228	1,00212	1,00272	1,00833	1,00434	1,00383	1,003820
6	1,00295	1,00360	1,00457	1,00191	1,00189	1,00240	1,00289	1,00374	1,00331	1,003307
7	1,00249	1,00309	1,00399	1,00154	1,00168	1,00214	1,00249	1,00318	1,00283	1,002824
8	1,00212	1,00263	1,00337	1,00125	1,00143	1,00189	1,00211	1,00256	1,00233	1,002362
9	1,00173	1,00219	1,00279	1,00099	1,00122	1,00157	1,00175	1,00205	1,00190	1,001927
10	1,00138	1,00173	1,00228	1,00076	1,00099	1,00127	1,00140	1,00157	1,00149	1,001522
11	1,00104	1,00136	1,00177	1,00055	1,00081	1,00099	1,00109	1,00113	1,00111	1,001146
12	1,00074	1,00090	1,00129	1,00039	1,00060	1,00067	1,00077	1,00078	1,00078	1,000804
13	1,00042	1,00055	1,00081	1,00021	1,00041	1,00041	1,00047	1,00048	1,00048	1,000496
14	1,00018	1,00028	1,00039	1,00009	1,00021	1,00014	1,00022	1,00023	1,00023	1,000224
15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,999990
16	0,99982	0,99975	0,99977	0,99998	0,99982	0,99998	0,99985	0,99982	0,99983	0,999795
17	0,99965	0,99945	0,99952	0,99998	0,99961	0,99995	0,99969	0,99968	0,99968	0,999642

Temperatura	Platino	Rame (palle grosse)	Rame (palle picc.)	Stagno	Argento	Piombo	Media dei metalli	Acqua 2° metodo	Media (acqua-metallo)	Calore specifico calcolato
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
18	0,99954	0,99919	0,99931	0,99993	0,99947	0,99995	0,99957	0,99061	0,99959	0,999530
19	0,99956	0,99901	0,99919	0,99991	0,99931	0,99995	0,99949	0,99964	0,99951	0,999462
20	0,99961	0,99880	0,99908	0,99991	0,99919	1,00018	0,99946	0,99949	0,99947	0,999439
21	0,99975	0,99873	0,99908	0,99998	0,99919	1,00044	0,99953	0,99947	0,99950	0,999463
22	0,99995	0,99860	0,99913	1,00007	0,99922	1,00076	0,99962	0,99949	0,99955	0,999583
23	1,00009	0,99850	0,99922	1,00023	0,99924	1,00118	0,99974	0,99954	0,99964	0,999652
24	1,00035	0,99844	0,99936	1,00053	0,99938	1,00168	0,99996	0,99970	0,99983	0,999821
25	1,00067	0,99837	0,99959	1,00090	9,99970	1,00226	1,00025	0,99986	1,00085	1,000040
26	1,00099	0,99834	0,99988	1,00129	1,00005	1,00295	1,00058	1,00005	1,00031	1,000311
27	1,00136	0,99832	0,99925	1,00184	1,00044	1,00364	1,00097	1,00032	1,00064	1,000633
28	1,00189	0,99834	1,00069	1,00251	1,00090	1,00434	1,00144	1,00053	1,00098	1,000967
29	1,00242	0,99837	1,00125	1,00334	1,00154	1,00515	1,00201	1,00085	1,00143	1,001438
30	1,00295	0,99848	1,00184	1,00425	1,00233	1,00596	1,00264	1,00111	1,00187	1,001921
31	1,00364	0,99871	1,00254	1,00517	1,00328	1,00688	1,00337	1,00145	1,00241	1,002459
32	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,003054
33	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,003668
34	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,004408
35	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,005170

Le esperienze col terzo metodo furono fatte nell'intento di controllare i valori forniti dai due primi metodi. Il controllo fu soddisfacentissimo.

Infine gli autori hanno voluto ricalcolare il calore specifico dell'acqua a tutte le temperature comprese fra 0° e + 32°, nella scala del termometro a idrogeno. Servendosi dei confronti fatti dal dott. Chappuis, hanno potuto eseguire questi calcoli : il calore specifico vero C_H espresso nella scala a idrogeno, viene dagli autori rappresentato colla formula empirica

$$\begin{aligned} C_H = & \ 1,006880000 \\ & - 0,000556000\, t \\ & - 0,000006150\, t^2 \\ & + 0,000001015\, t^3 \\ & - 0,000000013\, t^4 \end{aligned}$$

I valori calcolati con questa formula differiscono pochissimo da quelli ottenuti riferendo le temperature alle scale del termometro ad azoto.

Pavia. Istituto fisico della R. Università, gennajo 1894.

Il calore specifico dell' acqua sotto volume costante;

nota di A. BARTOLI ed E. STRACCIATI.

(*Giunta l'8 luglio 1894*).

In altri precedenti lavori [1] abbiamo esposti i resultati di numerose serie di esperienze eseguite per determinare la variabilità del calore specifico dell'acqua (sotto pressione costante) al variare della temperatura.

[1] Confronta, Bartoli e Stracciati, " Il calore specifico dell'acqua ". Atti dell'Accademia Gioenia, serie IV, T. IV, Catania 1892 : e Nuovo Cimento, serie 3ª, vol. XXXII; e " Riduzione dei calori specifici dell'acqua al termometro a idrogeno ". Rendiconti del R. Istituto Lombardo, serie 2ª, vol. XXVI, e Nuovo Cimento, serie 3ª, vol. XXXIV 1893; Journal de Physique, Fascicolo di novembre 1893.

Ora abbiamo stimato cosa non del tutto inutile, quella di ricalcolare il calore specifico a volume costante, dell' acqua, di grado in grado, da zero a + 35°, valendoci dei risultati da noi trovati pel calorico specifico a pressione costante e dei valori noti della compressibilità e della dilatabilità termica dell'acqua [1].

Per questo calcolo ci siamo valsi della formula del Thomson

$$c_t = C_t - \frac{T}{E} \frac{10336}{K_t} \frac{(v_0 \delta_t)^2}{v_t}$$

dove c_t e C_t rappresentano rispettivamente il calore specifico dell'acqua a volume costante ed a pressione costante, alla temperatura t, K_t il coefficiente di compressibilità, δ_t il coefficiente di dilatazione e v_t il volume specifico dell'acqua, E l'equivalente meccanico del calore e T la temperatura assoluta [2].

Pel coefficiente di compressibilità abbiamo preso i valori dedotti dalle importanti esperienze di Pagliani e Vicentini [3] riportati anche dal Landolt e Börnstein; il coefficiente di dilatazione è stato calcolato per ogni grado colla formula

$$\delta_t = 2A(t-4) - 2{,}6B(t-4)^{1{,}6} + 3C(t-4)^2$$

dedotta dalla formula data dal Rossetti [4] per rappresentare il volume dell'acqua in funzione della temperatura: le costanti hanno i seguenti valori:

$$A = 0{,}000008379910$$
$$B = 0{,}000000378702$$
$$C = 0{,}0000000224329.$$

(1) Il calcolo del calore specifico dell' acqua sotto volume costante era già stato fatto dal nostro chiaro collega ed amico prof. Pagliaoi dell' Università di Palermo, il quale però si servì della formula del Welten, la quale ora non corrisponde più allo stato attuale della scienza.

(2) Compara Verdet, " Théorie mécanique de la chaleur „. T. I, pag. 213.

(3) Pagliani e Vicentini, Nuovo Cimento, Pisa 1884; 3ª s., T. XVI, pag. 27 e 161; e Torino, stamperia dell'Unione Tipografica editrice 1890: Landolt Börnstein, Physikalisch-Chemische-Tabellen, Berlin 1894.

(4) Rossetti, Atti del R. Istituto Veneto, tomo XIII, serie III, pag. 1087; Venezia 1867-68.

Pel volume specifico dell'acqua abbiamo preso i valori dati dal Thiesen, Scheel e Marek [1]; e per l'equivalente meccanico del calore 428, che è il numero più probabile, ed è molto prossimo a quello determinato dal Rowland e da uno di noi [2].

Facciamo seguire senz' altro i resultati del calcolo, avvertendo che abbiamo mantenuto come unità di calore, il calore specifico vero dell'acqua sotto pressione costante, alla temperatura di $+15^0$.

Acqua.

Temperature	*c* Calore specifico a volume costante	Temperature	*c* Calore specifico a volume costante
0^0	1,005 92	18^0	0,994 67
1^0	1,005 61	19^0	0,993 93
2^0	1,005 26	20^0	0,993 20
3^0	1,004 85	21^0	0,992 51
4^0	1,004 35	22^0	0,991 80
5^0	1,003 80	23^0	0,991 10
6^0	1,003 18	24^0	0,990 47
7^0	1,002 55	25^0	0,989 84
8^0	1,001 85	26^0	0,989 22
9^0	1,001 17	27^0	0,988 64
10^0	1,000 46	28^0	0,988 04
11^0	0,999 73	29^0	0,987 55
12^0	0,999 01	30^0	0,986 97
13^0	0,998 29	31^0	0,986 48
14^0	0,997 57	32^0	0,986 08
15^0	0,996 83	33^0	0,985 62
16^0	0,996 11	34^0	0,985 26
17^0	0,995 38	35^0	0,984 90

[1] Confronta Landolt und Börnstein, Phys. Chem. Tabellen Berlin. 1894

[2] Confronta Bartoli, Atti della R. Accademia dei Lincei, Roma 1880, e Bullettino dell'Accademia Gioenia, Catania 1892.

Nella tavola seguente sono scritti i rapporti fra il calore specifico C a pressione costante e quello *c* sotto volume costante, dell'acqua fra 0° e + 35°.

Rapporto fra il calore specifico C *a pressione costante e quello* c *a volume costante.*

Temperatura	$\frac{C}{c}$	Temperatura	$\frac{C}{c}$
0°	1,000 71	18°	1,004 90
+1°	1,000 43	19°	1,005 57
+2°	1,000 20	20°	1,006 28
3°	1,000 05	21°	1,007 02
4°	1	22°	1,007 82
5°	1,000 02	23°	1,008 63
6°	1,000 13	24°	1,009 44
7°	1,000 27	25°	1,010 32
8°	1,000 51	26°	1,011 22
9°	1,000 76	27°	1,012 12
10°	1,001 06	28°	1,013 10
11°	1,001 43	29°	1,014 06
12°	1,001 79	30°	1,015 16
13°	1,002 21	31°	1,016 20
14°	1,002 67	32°	1,017 22
15°	1,003 18	33°	1,018 31
16°	1,003 74	34°	1,019 44
17°	1,004 32	35°	1,020 59

Si vede dunque che fra 0° e + 35° il calore specifico dell'acqua sotto volume costante, decresce regolarmente senza presentare veruna singolarità.

Pavia-Roma, giugno 1894.

Sulla dipendenza della conducibilità elettrica degli eteri composti dalla temperatura;

nota di ADOLFO BARTOLI.

(*Giunta l' 8 luglio 1894*).

I. — Questa nota fa seguito alle altre da me pubblicate dal 1884 in poi nel Nuovo Cimento di Pisa, nella Gazzetta Chimica di Palermo, nei resoconti della R. Accademia dei Lincei, negli Atti dell' Accademia Gioenia di Catania, e per sunto in diversi giornali scientifici stranieri ([1]).

Tra i fatti e le proposizioni da me enunciate nelle precedenti memorie, ricorderò le seguenti:

1° I composti organici allo stato solido ed a sufficiente distanza dal punto di solidificazione non conducono.

2° Gli idrocarburi e la maggior parte dei loro derivati per sostituzione del cloro e del bromo all'idrogeno, e così pure i composti organo-metallici non conducono allo stato liquido.

3° Presentano una certa conducibilità allo stato liquido, gli acidi, gli alcoli, i chetoni, le aldeidi, i fenoli, le ammine ed in ge-

([1]) Compare Wiedemann, " Die lehre von der elektricität „; I Bd., 1893.— Bartoli, " Sulla costituziono degli elettroliti „. Gazz. chim. T. XIII, 1883. Idem, " Relazione fra la conducibilità e la composizione dei carboni di varie specie „. Nuovo Cimonto, T. XV, pag. 203, 1884.—Idem, " La conducibilità elettrica delle combinazioni del carbonio „. Transunti della R. Acc. dei Lincei, vol. VIII, 1884 e Nuovo Cimento e Gazz. chim. 1884; Naturforscher, XVIII, N. 38, pag. 355, ecc. Idem, " Sulle continuate intermittenze che producono nella corrente elettrica, alcuni liquidi interposti nel circuito „. L'Orosi, anno VIIi, Firenze, 1885. Idem, " La conducibilità elettrica delle combinazioni del carbonio ed in specie sulla conducibilità delle ammidi e dei nitroderivati „. Rendiconti dell'Acc. dei Lincei, giugno 1885; Nuovo Cimento e Gazz. chim. 1886.—Idem, " La conducibilità elettrica di alcuni composti organici allo stato solido „. Rend. dell' Acc. dei Lincei, 1885 e Nuovo Cimento e Gazz. chim. 1886. — Idem. " Sulla dipendenza della conducibilità elettrica delle dietilammine dalla temperatura „. Rend. Accad. dei Lincei, giugno 1885; Nuovo Cimento e Gazz. chim. 1886. — Idem, " La conducibilità elettrica delle mescolanze di composti organici „. Rend. Acc. Lincei 1885 e Nuovo Cimento e Gazz. chim. 1886. — Idem, " La conducibilità elettrica dello resine „. Rend. Acc. Lincei 1885 e Nuovo Cimento e Gazz. chim. 1886.—Idem, " Sul variare della conducibilità elettrica del creosoto colla temperatura „. L'O-

nerale le basi organiche tutte, i cloruri, i bromuri e gli joduri dei radicali acidi, i rodanati, e gli isosolfocianati dei radicali alcoolici, i nitrili, ecc,

4° Nelle serie omologhe così degli acidi come degli alcoli, la conducibilità va decrescendo a misura che cresce la complessità della formula del composto.

5° In generale la conducibilità elettrica dei liquidi puri va crescendo al crescere della loro temperatura.

6° Le soluzioni di una sostanza che conduca allo stato liquido in un liquido coibente, sono conduttrici, mentre sono isolanti i miscugli di due sostanze che allo stato liquido sono pure isolanti;

7° Molti miscugli di sostanze organiche, quali per es. quelli di naftalina e di fenolo, di naftalina e di nitronaftalina, etc. acquistano nel solidificare una conducibilità molto maggiore di quella che avevano precedentemente allo stato liquido, e mantengono questa conducibilità, anche dopo un abbassamento considerevole di temperatura, perdendola poi con un ulteriore raffreddamento.

8° Molte soluzioni diluite di liquidi conduttori segnatamente di alcoli della serie grassa negli idrocarburi ed in altri liquidi coibenti presentano una conducibilità decrescente col crescere della temperatura, cioè si comportano contrariamente alla maggior parte dei composti puri del carbonio e delle loro soluzioni.

rosi, anno IX, fasc. 5°, Firenze, maggio 1886.—Idem, " Sulla conducibilità elettrica dei radicali acidi combinati cogli alogeni, dei rodanati, delle essenze di senape, dei nitrili, dei solfuri e delle combinazioni organo-metalliche ". Rendic. della R. Acc. dei Lincei 1885 e Nuovo Cimento e Gazz. chim. 1887. — Idem, " Sulla dipendenza della conducibilità elettrica dalla temperatura, nelle soluzion degli alcoli $C_nH_{2n+2}O$ nei liquidi poco conduttori od isolanti ". Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, settembre 1886; Nuovo Cimento e Gazz. chim. 1886.—Idem, " La conducibilità elettrica di composti organici al punto critico ". Rendiconti Acc. Lincei, settembre 1886 e Nuovo Cimento o Gazz. chim. 1886.—Idem, " Sulla conducibilità elettrica di alcuni miscugli naturali di composti organici, ed in particolare sulla conducibilità degli olii, dei grassi, delle cere, delle essenze e delle resine ". Atti dell'Accademia Gioenia, Catania 1889 e Nuovo Cimento 1890. — Idem, " Spiegazione delle anomalie che presenta la conducibilità elettrica dell'etulio ". Bullettino dell'Accademia Gioenia, fasc. XXIII, XXIV, gennajo 1892. — Idem, " La conducibilità elettrica di alcuni liquidi molto viscosi dopo raffreddamenti rapidi e dopo lenti raffreddamenti ". Bullettino dell'Accademia Gioenia 1892 fasc. XXV.

In questa comunicazione, riferisco i resultati da me ottenuti nello studio della conducibilità elettrica degli eteri composti, e delle soluzioni ottenute impiegandoli come solventi.

II. — Gli eteri composti provenivano principalmente dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino: prima di adoperarli furono distillati più volte, raccogliendo il prodotto che passava alla temperatura indicata dai più accurati preparatori (1).

Il metodo impiegato in queste misure di conducibilità è quello stesso descritto nelle precedenti memorie. La pila era composta di 10 grandi elementi Latimer-Clarke, oppure di *100* grandi elementi Danieli. perfettamente isolati: i galvanometri erano due, l' uno del sistema Magnus, di grandi dimensioni, avente il telajo a filo finissimo e lunghissimo e perfettamente isolato a paraffina, il quale si poteva impiegare con tutto il circuito oppure eoo un sol quarto del circuito.

La sua sensibilità era così squisita che bastava toccare con le mani umide i due serrafili perchè l'ago deviasse di un intiero quadrante. L'altro galvanometro era del sistema Wiedemann munito di sei telaj, con tal numero di giri e collocati a tali distanze dall'ago che con l'insieme di questo e del galvanometro Magnus si poteva misurare l' intensità di una corrente resa straordinariamente debole per l'interposizione di un semisolante, come quella di una corrente assai forte che produceva nel voltametro visibile elettrolisi: dalla misura della intensità si deduceva la conducibilità del liquido interposto nel circuito, la cui resistenza era quasi intieramente costituita dal liquido stesso.

Il liquido veniva racchiuso in un tubo di assaggio alto 20 con 3 centrimetri di diametro, chiuso da un tappo di gomma traversato da un termometro e da due tubi di vetro che racchiudevano gli elettrodi saldativi a fusione di vetro: gli elettrodi erano grosse striscio di platino, larghe tre millimetri, le quali uscivano inferiormente per trenta millimetri, ed erano situate entro il voltametro parallelamente, alla distanza di 10 millimetri, rimanendo tutte immerse nel liquido senza però toccare le pareti del tubo di vetro (1).

(1) Compara Beilsteine, Handbuch der organischen Chemie; e Richter, Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen. La distillazione compieva dopo averli tenuti lungamente in contatto con carbonato potassico ben secco.

(2) Il vetro diviene conduttore a caldo e perciò bisogna evitare che gli elettrodi ne tocchino le pareti.

Questo voltametro mi ha servito specialmente pei liquidi semiconduttori e semisolanti: rimanendo invariate le condizioni in tutte le esperienze, si poteva misurare la conducibilità avendo prima paragonato la resistenza che offriva il voltametro stesso pieno di un dato liquido, con quella offerta da una determinata colonna cilindrica del liquido stesso.

Pei liquidi dotati di una certa conducibilità si riccorreva ad un tubo ad U il quale era stato assottigliato alla lampada, lungo il tratto che riunisce i due rami verticali. Gli elettrodi erano due dischetti di platino saldati a fusione di platino, a fili dello stesso metallo.

Il riscaldamento dei voltametri si faceva a bagno di petrolio bollente ad alta temperatura, qualche altra volta a bagno d'aria.

Grandi precauzioni richiedevano lo esperienze coi liquidi cattivi conduttori; perciò il galvanometro, oltre ad averlo isolato facendone riposare le viti sopra tre alti sopporti di ebanite si teneva sotto una cassa metallica in presenza di acido solforico concentrato, e l'aria della stanza era mantenuta molto secca per mezzo di casse ripiene di calce viva.

Seguono senz'altro i resultati: le conducibilità sono espresse in unità arbitraria, ma che è rimasta costante in tutte le esperienze (1).

Metilformiato, avuto dal Kahlbaum; distillato tre volto: bolle a + 32.

Esso ha una discreta conducibilità la quale cresce lentamente col crescere della temperatura; cioè:

45000 a + 13°; 52000 a + 17°; 58000 a + 30°.

Un altro campione ha dato conducibilità maggiore, (quasi il doppio) e pur esse crescenti con la temperatura.

Metilacetato, dal Kahlbaum; distillato tre volte: bolle a + 56°.

Ha mediocre conducibilità, la quale cresce lentamente con la temperatura:

5200 a + 17°; 5520 a + 28°; 5600 a + 35°; 5800 a + 56°.

(1) Essa corrisponderebbe alla conducibilità dell'*amilvalerato* a + 10°; a quella dello spermaceto liquido, in vicinanza del punto di fusione, alla *vaselina* (purificato sul sodio) alla temperatura di 180°; all'olio di oliva finissimo, riscaldato a + 170°; all'essenza di trementina scaldata a + 115°, ecc.

Un altro campione, avuto da altra fabbrica, distillato due volte ha dato conducibilità maggiore, e più rapidamente crescente colla temperatura, cioè:

13000 a $+ 22^0$; 16500 a $+ 27^0$; 21000 a $+ 38^0$;
26500 a $+ 48^0$; 30000 a $+ 55^0$ (ebullizione).

Queste differenze, fra due campioni che ho ragione di ritenere quasi ugualmente puri, saranno spiegate in fine della presente nota.

Metilpropionato, Kahlbaum; distillato tre volte: bolle a $+ 80^0$. Ha una conducibilità mediocre, e crescente rapidamente colla temperatura, cioè:

5100 a $+ 17^0$; 5200 a $+ 30^0$; 5800 a $+ 50^0$; 6400 a $+ 67^0$;
7100 a $+ 76^0$ di alta fusione (Tromsdorff).

Un altro campione ha presentato una conducibilità tripla, e quasi indipendente dalla temperatura, cioè:

25000 a $+ 20^0$; 25200 a $+ 35^0$; 25300 a $+ 40^0$;
25300 a $+ 53^0$; 25300 a $+ 62^0$; 25280 a $+ 73^0$.

Metilbutirrato, dal Kahlbaum; distillato tre volte, bolle a $+94^0$. Ha piccola conducibilità e crescente con la temperatura, cioè:

2000 a $+ 23^0$; 2400 a $+ 28^0$; 2600 a $+ 50^0$;
2800 a $+ 55^0$; 3080 a $+ 70^0$: 3190 a $+ 93^0$.

Un altro campione pure di Kahlbaum, distillato tre volte, ha dato conducibilità quasi il doppio maggiori, e pochissimo crescenti colla temperatura.

Metilvalerato, dal Kahlbaum; distillato tre volte: bolle a $+114^0$. Possiede una conducibilità piuttosto piccola la quale cresce col crescere della temperatura, cioè:

1100 a $+ 20^0$; 1350 a $+ 48^0$; 1550 a $+ 62^0$;
1800 a $+ 83^0$; 2110 a $+ 104^0$.

Metilossalato $C_2O_2(O \cdot CH_3)_2$, dal Kahlbaum; fondeva a $+ 51^0$. Conduce discretamente allo stato liquido e la sua conducibilità

cresce col crescere della temperatura : conserva una piccola conducibilità anche dopo la solidificazione: anche alla temperatura di + 20° e dopo molte ore che è solidificato restano traccie di conducibilità: a 20° è quasi completamente isolante.

Metilbenzoato $C_7H_5O_2 \cdot CH_3$, dal Kahlbaum , distillato due volte; bolle a 197° : possiede una mediocre conducibilità crescente rapidamente al crescere della temperatura, cioè :

73000 a + 22°; 10300 a + 37°; 12500 a + 58°;
19000 a + 102°; 21000 a + 125°; 24000 a + 180°.

Etilformiato, dal Kahlbaum; distillato tre volte, bolle a + 56°. La sua conducibilità è mediocre e cresce lentamente al crescere della temperatura, cioè :

38000 a + 23°; 43000 a + 29°; 44000 a + 33°;
47000 a + 42°; 48000 a + 50°; 48000 a + 56°.

Un altro campione (dal Trommsdorff) distillato tre volte presentava una conducibilità quasi doppia , e quasi indipendente dalla temperatura. Il primo campione di formiato etilico, addizionato del 5 per cento di alcool metilico, presentò una conducibilità assai maggiore, e *decrescente al crescere della temperatura.*

Etilacetato, dal Kahlbaum, distillato tre volte, bolle a + 75°; la sua conducibilità è piccola e va crescendo col crescere della temperatura, cioè :

500 a + 19°; 620 a + 34°; 740 a + 43; 1300 a + 64°;
1450 a + 75°.

Un secondo campione, del Trommsdorff, distillato tre volte, (bollente a + 76°) presentò una conducibilità dieci volte maggiore, ed indipendente dalla temperatura.

Un terzo campione proveniente dal laboratorio di chimica presentò una conducibilità ancor maggiore cioè cinquanta volte più grande di quella del primo campione, e decrescente colla temperatura, cioè :

29700 a + 18°; 27400 a + 31°; 27000 a + 47°;
26700 a + 61°; 25500 a + 70°; 21007 a + 75°.

Il primo campione (Kahlbaum) addizionato del 5 per 100 di alcool etilico, acquista una conducibilità sette volte più grande, la qualo decresce con la temperatura, cioè :

3400 a + 14°; 3100 a 25°; 3000 a + 37°;
2800 a + 49°; 2760 a 58°; 2500 a + 70°.

L' aggiunta di un po' di acido acetico al primo campione, ne aumenta del pari la conducibilità, ma essa seguita a crescere regolarmente colia temperatura.

Questi fatti, cominciarono subito a farmi sospettare, che la conducibilità *anomala*, cioè decrescente al crescere della temperatura. riscontrata nel secondo e nel terzo campione di etere acetico, potesse dipendere da piccole quantità di alcole che in essi esistesse [1].

Etilpropionato, dal Kahlbaum; distillato tre volte: bolle a +98°. Ha piccola conducibilità e crescente regolarmente col crescere della temperatura :

1200 a + 17°; 1550 a + 38°; 1700 a + 47°; 2100 a + 95°.

Un altro campione (avuto dal Trommsdorff) presentò una conducibilità molto maggiore, circa otto volte maggiore ed *indipendente dalla temperatura,* cioè :

9700 a + 18°; 9700 a + 45°; 9660 a + 97°.

Etilbutirrato, dal Kahlbaum; distillato due volte: bolle a +120°: ha piccola conducibilità, la quale va crescendo rapidamente col crescere della temperatura, cioè :

200 a + 20°; 310 a + 50°; 420 a + [illegible]8°;
550 a + 82°; 1020 a + 100°; 1270 a + 114°.

Etilisobutirrato, dal Kahlbaum; distillato due volte: bolle a +111°.

[1] Vedasi, Bartoli, " Sulla dipendenza dalla temperatura della conducibilità elettrica della soluzione degli alcoli, della serie grassa, nei liquidi poco conduttori od isolanti ". Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 14 settembre 1886; Nuovo Cimento, ottobre 1886.

Conduce poco e la sua conducibilità cresce regolarmente al crescere della temperatura, cioè:

183 a + 17°; 340 a + 65; 520 a + 95°; 650 a + 108°.

Etilvalerato, dal Kahlbaum; distillato due volte. Ha piccola conducibilità, la quale cresce regolarmente colla temperatura, cioè:

215 a + 22°; 230 a + 31°; 300 a + 70°;
410 a + 99°; 500 a + 118°; 620 a + 129°.

Etilcarbonato, $CO(O \cdot C_2H_5)_2$, dal Kahlbaum; distillato due volte; bolle a + 124°. Ha poca conducibilità e regolarmente crescente colla temperatura, cioè:

120 a + 15°; 250 a + 51°; 500 a + 72°;
750 a + 88°; 1900 a + 123°.

Etilclorocarbonato, dal Kahlbaum. Ha discreta conducibilità (70000 a + 15°) la quale cresce colla temperatura.

Etilmonocloracetato, etildicloracetato, *etiltricloroacetato,* (dal Kahlbaum) presentarono tutti e tre conducibilità mediocre, (assai superiore a quella dell'etilacetato) e poco diversa fra loro, e in tutti e tre regolarmente crescente colla temperatura.

Etilossalato $C_2O_2(O \cdot C_2H_5)_2$, dal Kahlbaum; presentava una conducibilità piuttosto grande; circa 100,000 a + 17°, e regolarmente crescente colla temperatura: questa conduttività può forse attribuirsi (al pari che pei nitrati di composti alcoolici) alla presenza di acido libero, o alla dissociazione parziale del composto.

Etilmalonato $CH_2 \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, dal Kahlbaum. Presenta una piccola conducibilità, crescente rapidamente colla temperatura, cioè:

1300 a + 16°; 1750 a + 45°; 2380 a + 63°; 2590 a + 73°;
3010 a + 92°; 3650 a + 110°; 5760 a + 145°; 7460 a + 175°.

Etilsuccinnato $C_2H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, dal Kahlbaum; bolle a +213°. Ha conducibilità piuttosto piccola e crescente colla temperatura, cioè:

2200 a + 15°; 2260 a + 18°; 4250 a + 53°;
4870 a + 126°; 5480 a + 150°; 11460 a + 210°.

Etilbenzoato, dal Kahlbaum : bolliva a + 209°. Ha conducibilità piccola e crescente colla temperatura, cioè:

610 a + 19°; 709 a + 57°; 790 a + 88°; 910 a +105°; 1090 a + 127°; 1520 a + 152°; 2580 a + 200°.

Etilcinnamato $C_9H_7O_2 . C_2H_5$, dal Kahlbaum. Ha una conducibilità mediocre e crescente colla temperatura, cioè :

300 a + 18°; 520 a + 26°; 2210 a +86°; 5100 a +128°; 10900 a +170°; 18700 a +190°; 28000 a +203°; 74000 a +258°;

dopo l'ebullizione (a + 270°) la conducibilità resta accresciuta permanentemente.

Etilnitrato $C_2H_5 . O . NO_2$. Dal Kahlbaum; distilla nel vuoto. Bolle a + 88°.

Ha una grande conducibilità, crescente colla temperatura, cioè:

25000 a + 15°; 33100 a + 51°; 72800 a + 83°; 92000 a +88°.

Questa forte conduttività si riscontra del pari in tutti gli eteri nitrici di radicali alcoolici della serie grassa.

Propilformiato. Dal Kahlbaum; distillato tre volte: bolle a +82°. Ha una mediocre conducibilità la quale cresce con la temperatura, cioè :

18000 a + 17°; 21000 a + 43°; 22500 a + 60°;
23800 a + 79°; 24700 a + 82°.

Propilacetato, dal Kahlbaum; distillato tre volte : bolle a 100°. La conducibilità piuttosto piccola e crescente colla temperatura, cioè :

4400 a + 17°; 4750 a + 35°; 4900 a + 53°;
5200 a + 73°; 6700 a + 95°.

Un altro campione, avuto dalla casa Schuchardt ha dato conducibilità circa cinque volte più grande, ed anch'essa crescente colla temperatura.

Propilpropionato, dal Kahlbaum, distillato tre volte : ha una

mediocre conducibilità, minore di quella del propilacetato e del propilformiato, e crescente con la temperatura, cioè:

800 a + 18°; 910 a + 87°; 1100 a + 61°;
1070 a + 72°; 1190 a + 95°, 1320 a + 120°.

Propilbutirrato, dal Kahlbanm, distillato tre volte, ha una conducibilità inferiore ai precedenti propionati; ed essa cresce regolarmente al crescere della temperatura, cioè:

175 a + 15°; 200 a + 42°; 340 a + 78°;
1460 a + 103°; 2530 a + 117°; 2680 a + 130°.

Propilvalerato, dal Kahlbaum, distillato tre volte. Ha piccola conducibilità crescente colla temperatura, cioè:

38 a + 18°; 64 a + 45°; 78 a + 54°; 90 a + 61°.
124 a + 70°; 200 a + 91°; 600 a + 150°.

Addizionato del 10 per cento di alcool propilico normale puro, la sua conducibilità diventa circa 700 più grande, e *decresce al crescere della temperatura:* infatti ottenni per la conducibilità, i numeri seguenti:

25500 a + 17°; 21500 a + 51°; 19500 a + 58°;
16000 a + 83°; 9980 a + 114°.

Gli stessi numeri si ottengono così col riscaldamento come col raffreddamento della soluzione.

Isobutilformiato, dal Kahlbaum, distillato tre volte; bolle a +98°. Ha una conducibilità mediocre ma minore che pel formiato propilico, etilico, metilico, e quasi indipendente dalla temperatura, cioè:

17000 a + 17°; 18000 a + 27°; 18100 a + 56°;
17800 a + 75°; 18000 a + 94°.

Un altro campione ha dato conducibilità un po' minori (quasi la metà) e quasi indipendenti dalla temperatura.

Isobutilacetato, dal Kahlbaum, distillato due volte, bolle a +116°;

la sua conducibilità è piuttosto piccola e *decresce al crescere della temperatura.* Infatti essa è:

8920 a + 19°; 3700 a + 51°; 3540 a + 62°;
3200 a + 74°; 2850 a + 87°; 2500 a + 103°;

gli stessi numeri si ottengono col *raffreddamento come col riscaldamento.*

Un altro campione distillato tre volte, ha dato una conducibilità cinque volte minore, ed un poco crescente col crescere della temperatura. Tale diversità, fra campione e campione notata pure in altri composti, fa ragionevolmente attribuire, il comportamento anomalo di certi eteri (la cui conducibilità va diminuendo colla temperatura) alla presenza di piccola quantità di alcole libero, derivante da incompleta purificazione o da dissociazione.

Isobutilbutirrato, del Kahlbaum, più volte distillato; ha piccolissima conducibilità, la quale cresce al crescere della temperatura, cioè:

34 a + 17°; 36 a + 21°; 42 a + 38°; 52 a + 57°;
62 a + 63°; 106 a + 91°; 224 a + 123°; 400 a + 139°.

Isobutilisobutirrato, del Kahlbaum più volte distillato presenta alle stesse temperature quasi le stesse conducibilità all'isobutilbutirrato.

Isobutilvalerato, è quasi isolante. Quel poco di conducibilità che possiede va crescendo colla temperatura, cioè:

16 a + 16°; 27 a + 47°; 32 a + 53°; 41 a +65°; 50 a +73°;
66 a + 85°; 92 a + 104°; 180 a + 127°; 270 a + 126°.

Isobutilbenzoato, del Kahlbaum. Possiede una conducibilità piuttosto piccola, la quale va crescendo rapidamente colla temperatura, cioè:

200 a + 18°; 310 a + 59°; 350 a + 77°; 410 a + 94°;
470 a + 108°; 780 a + 149°; 2030 a + 194°.

Isobutilnitrato, $C_4H_9 . ONO_2$. Dal Kahlbaum, distillato nel vuoto,

bolle a + 130°. Al pari degli altri eteri nitrici possiede una forte conducibilità la quale cresce un poco col crescere della temperatura, cioè :

23000 a + 22°; 29500 a + 48°; 91100 a + 61°;
83600 a + 75°; 32000 a + 104°.

Amilformiato, del Trommsdorff; distillato tre volte. Possiede una mediocre conducibilità, la quale è quasi indipendente dalla temperatura. Infatti essa è :

6800 a + 22°; 6810 a + 32°; 6750 a + 38°;
6910 a + 42°; 7080 a + 52°; 7190 a + 72°.

Un altro campione, del Kahlbaum, ha dato una conducibilità circa doppia ed anche essa quasi indipendento dalla temperatura.

Amilacetato, del Kahlbaum, distillato tre volte : bolle a +118°. Possiede una piccola conducibilità la quale resta costante da +10° a + 71°; e da 80° in su va crescendo colla temperatura, cioè :

1100 a + 20°; 1110 a + 25°; 1100 a + 33°; 1120 a + 38°;
1100 a + 45°; 1110 a + 57°; 1110 a + 62°; 1125 a + 71°:
1250 a + 85°; 1300 a + 94°; 1140 a + 101°; 1540 a + 107°;
1650 a + 113°; 2480 a + 132°.

Amilpropionato, del Kahlbaum, due volte distillato; possiede una conducibilità piccolissima e rapidamente crescente colla temperatura, cioè :

116 a + 18°; 132 a + 23°; 186 a + 48°; 222 a + 64°;
302 a + 77°; 410 a + 92°; 520 a + 113°; 650 a + 141°.

Amilbutirrato, del Kahlbaum , due volte distillato. È quasi isolante; ma quel poco di conducibilità che presenta , cresce con la temperatura.

Infatti le conducibilità trovate sono :

17 a + 17°; 36 a + 46°; 110 a + 80°; 150 a + 95°;
210 a + 107°; 400 a + 132°; 720 a + 152°; 825 a + 163°.

Amilvalerato, del Kahlbaum, due volte distillato. Alle basse tem-

parature si può rigaardare come un vero isolante, al pari dell'olio comune di oliva; ad alta temperatura presenta traccio di conducibilità le quali diventano più marcate al crescere della temperatura.

Infatti ho ottennto:

1 a + 15°; 1,8 a + 34°; 3 a + 50°; 5 a + 63°; 7 a + 78°; 10 a + 85°; 15 a + 98° 35; a + 119°; 52 a + 128°: 71 a + 142°; 110 a + 156°; 170 a + 175°; 278 a + 185°.

Amilbenzoato, del Kahlbaum. Possiede una piccola conducibilità la quale va crescendo col crescere della temperatura. Infatti ho trovato:

57 a + 17°; 78 a + 26°; 150 a + 55°; 210 a + 67°; 390 a + 85°; 450 a + 98°; 650 a + 125°; 1100 a + 150°; 2600 a + 198°.

Amilnitrato, $C_5H_{11} . ONO_2$. Del Kahlbaum. Conduce piuttosto bene, come gli altri eteri nitrici: la sua conducibilità va crescendo con la temperatura:

14900 a + 18°; 23000 a + 41°; 25000 a + 49°; 39000 a + 70°; 48000 a + 90°; 60000 a + 117°.

Triacetina, $C_3H_5 (O . C_2H_3O)_3$. (Liquido assai viscoso). Presenta una piccola conducibilità, la quale va crescendo molto rapidamente al crescere della temperatura, fatto da me altra volta notato per i liquidi molto viscosi. Infatti le conducibilità trovate da me sono:

180 a + 23°; 240 a + 31°; 330 a + 38°; 680 a + 62°; 880 a + 74°; 1130 a + 89°; 1440 a + 110°; 1910 a + 145°; 2180 a + 165°.

Tristearina $C_3H_5(O . C_{18}H_{35}O)_3$. Solida, era bianchissima, fondeva a + 66°,1 formando un liquido senza colore, perfettamente trasparente.

Essa è un isolante quasi perfetto: ad alte temperature acquista

una piccola conducibilità la quale va crescendo al crescere della temperatura. Le conducibilità che ho misurate sono :

0 a + 35°; 0 a + 54°; 0,2 a + 70° (liquida); 1 a + 90°; 2 a + 106°; 3 a + 120°; 18 a + 130°; 52 a + 146°; 69 a + 165°; 88 a + 175°; 110 a + 183°; 135 a + 190°; 160 a + 197°; 190 a + 204°; 220 a + 213°; 291 a + 230°.

Soluzioni di alcoli e di acidi negli eteri precedenti. Se si prende dell'etilacetato che ha una conducibilità crescente colla temperatura, cioè :

500 a +19°; 620 a +34°; 740 a +43°; 1300 a +64°; 1450 a+75°

e vi si aggiunge del 2 al 20 per cento di alcool etilico, queste soluzioni hanno una conducibilità *decrescente col crescere della temperatura* (fenomeno già da me trovato nel 1886 [1]). Invece le soluzioni ottenute coll'aggiunta dell' 1 al 20 per cento di un acido della serie grassa, mantengono una conducibilità crescente colla temperatura.

Al modo stesso dell' etilacetato si comportarono gli altri eteri composti come il metilvalerato, l' etilbutirrato, il propilbutirrato, il propilvalerato, l'isobutilvalerato, l'isobutilisobutirrato, l'isobutilbutirrato, l'isobutilvalerato, l' amilvalerato, l' amilbutirrato, l' etilbenzoato, ecc. ecc. i quali addizionati coll'1 al *20* per cento di uno dei seguenti acidi, formico, acetico, butirrico, propionico, oppure di acetone, di anidride acetica, di paraldeide, di fenolo, di anilina, etc. hanno in tutti i casi mantenuta la conducibilità crescente al crescere della temperatura : mentre se furono addizionati coll' 1 al 15 per cento di uno dei seguenti alcoli, metilico, etilico, propilico, isobutilico, amilico, allilico, presentarono sempre una conducibilità *decrescente al crescere della temperatura:* così per esempio aggiungendo il 10 per cento di alcool propilico al metilvalerato, ottenni le seguenti conducibilità :

18200 a + 21°; 17500 a + 37°; 15000 a + 70°; 12900 a + 97°

(1) Bartoli, " Sulla conducibilità a diverse temperature delle soluzioni degli alcoli $C_nH_{2n+2}O$ ". Nuovo Cimento e Gazz. chim. 1886.

ed aggiungendo il 10 per cento di alcool isobutilico all'isobutiliso-butirrato, ottenni le seguenti conducibilità:

4000 a + 21°; 3800 a + 33°; 3500 a + 50°; 3100 a + 73°; 2800 a + 90°; 2600 a + 111°; 2200 a + 117°.

Confronto della conducibilità delle serie omologhe di eteri composti.

Nella tavola seguente ho trascritto le conducibilità, misurate alla temperatura ordinaria (circa da + 15° a + 20°) degli eteri delle seguenti serie omologhe.

	Formiato	Acetato	Propioosto	Butirrato	Valerato
Metil- . .	45000	5200	5100	2000	1100
Etil-. . .	88000	500	1200	200	215
Propil-. .	18000	4400	800	175	38
Isobutil- .	17000	8920	—	34	16
Amil- . .	6800	1100	116	17	1

Come si vede, in ciascheduna serie orizzantate o verticale la *conducibilità va decrescendo col crescere della complessità della formula.*

Analogo resultato dà la serie dei benzoati, che alla temperatura ordinaria hanno le seguenti conducibilità:

Metilbenzoato	7300
Etilbenzoato	610
Isobutilbenzoato	200
Amilbenzoato	57

Nella tavola seguente sono scritte le conducibilità delle precedenti serie di eteri, *alla temperaiura di ebullizione.*

	Formiato	Acetato	Propionato	Butirrato	Valerato
Metil- . .	58000	5800	7100	8190	2110
Etil-. . .	48000	1450	2100	1270	620
Propil- . .	24700	6700	1320	680	600
Isobutil- .	18000	2500	—	400	270
Amil- . .	7190	2480	650	825	278

Come si vede, anche alla temperatura di ebullizione, la conducibilità degli eteri composti va decrescendo col crescere della complessità della formula.

Analogo resultato dà la serie dei benzoati, i quali alla temperatura di ebullizione hanno le seguenti conducibilità:

Metilbenzoato	24000
Etilbenzoato	2580
Isobutilbenzoato	2030
Amilbenzoato	2600

Conclusioni.

Riassumo qui brevemente i resultati a cui son giunto in questo lungo e paziente studio delle conducibilità degli eteri.

1° Nella serie degli eteri composti derivanti da un dato radicale alcoolico coi diversi acidi della serie grassa, le conducibilità alla temperatura ordinaria e così pure alle temperature di ebullizioni vanno decrescendo col crescere della complessità della formula; così per es. i formiati sono più conduttori che non i valerati; anche l'influenza del radicale alcoolico si fa del pari sentire sulla conducibilità, la quale anche in questo caso diminuisce col crescere della complessità della formula; così per es. il metilvalerato è sufficientemente conduttore, mentre l'amilvaierato è un isolante. Questo resultato è analogo a quello da me trovato per gli alcoli e per gli acidi della serie grassa.

2° In generale la conducibilità degli eteri composti va cre-

scendo continuamente al crescere della temperatura; l'accrescimento di conducibilità per un grado di temperatura è più forte per gli eteri che hanno una formula più complessa, che per quelli che hanno una formula più semplice; così per es. è grandissimo per l'*amilvalerato*, per l'*amilbutirrato*, e per l'*isobutilvalerato* e piccolissime pel *metilformiato*, pel *metilacetato*, per l'*etilformiato*.

Questo resultato può enunciarsi in altro modo (osservando che nelle serie omologhe, la *viscosità* va crescendo regolarmente col crescere della complessità della formula) dicendo che nelle serie omologhe degli eteri il *coefficiente* di accrescimento della conducibilità per la temperatura cresce col crescere della viscosità degli eteri: resultato altre volte da me ripetutamente enunciato, e confermato da altri sperimentatori.

3° Sopra circa 60 eteri composti, da me studiati, solo un campione di etilacetato ha dato una conducibilità decrescente col crescere della temperatura, ma un altro campione dello stesso etere, meglio purificato presentò una conducibilità regolarmente crescente colla temperatura: anche un campione di isobutilacetato ha pure presentato una conducibilità decrescente al crescere della temperatura.

Tale conducibilità anomala, potrebbe spiegarsi colla presenza di una, anche piccolissima quantità di un alcole qualunque della serie grassa.

4° L'addizione dell'1 al 20 per cento di un alcole qualunque ad un etere composto, fa acquistare alla soluzione una conducibilità *decrescente al crescere della temperatura*: mentre coll'addizione di un *fenolo*, di un *chetone*, dell'*anilina*, della *paraldeide*, *di un acido qualsiasi* agli stessi eteri, la loro conducibilità continua ad essere crescente al crescere della temperatura.

Pavia. Gabinetto di Fisica dell'Università. Maggio 1894.

Sulle selenetine. Nuova serie di composti del selenio;

nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 19 luglio 1894*).

Le analogie esistenti fra il selenio e lo solfo si fanno palesi non solo nelle forme di combinazione, ma anche nelle proprietà dei composti che ne risultano e perciò riesce di notevole interesse l'osservare sino a qual punto si estenda questa analogia, per dedurne poi con metodi quantitativi quale influenza eserciti il carattere più negativo dell'uno in confronto di quello dell'altro elemento. Tale studio diviene adesso assai importante dopo la scoperta fatta recentemente da V. Meyer delle basi jodoniche analoghe alle solfiniche ecc.

Nelle combinazioni organiche lo solfo ed il selenio vanno paralleli; solfuri, seleniuri; solfine, selenine, ecc. ecc.; i lavori di Rathke [1], Jackson [2], Pieverling [3] hanno messo ben in chiaro la cosa. Però mancava pel selenio un anello alla catena delle analogie, ed era appunto quello che per i confronti sopra accennati aveva la maggior importanza, cioè una combinazione del tipo delle betaine per l'azoto, delle tetine per lo solfo

```
R\   /OH              R\   /OH
   S                  R—N
R/   \CH2COOH         R/   \CH2COOH
  Tipo tetinico         Tipo betainico
```

L'importanza di questo tipo di combinazione era principalmente da considerarsi dal punto di vista del contrasto esistente tra la funzione positiva del gruppo $\left(-\mathrm{Se}\begin{matrix}\diagup R\\ -R\\ \diagdown OH\end{matrix}\right)$ e quella negativa del gruppo ($-CH_2-COOH$); por un confronto tra lo solfo ed il selenio interessa vedere se la sostituzione del selenio, elemento più elet-

(1) Liebig's Annalen CLII, pag. 181.

(2) Liebig's Annalen, CLXXIX, pag. 1.

(3) Liebig's Annalen CLXXXV, pag. 331.

tropositivo, faccia assumere alla combinazione un carattere basico, mentre invece lo solfo gli dà un carattere neutro o leggermente acido.

Nella presente Nota mi limito ad esporre gli studi fatti sul primo termine di questo tipo di combinazione, riservandomi in seguito di continuarne lo studio nell'indirizzo accennato.

Feci reagire molecole eguali di seleniuro di etile e di acido bromoacetico fuso; scaldando poi leggermente per pochi istanti, si inizia la reazione, la massa si addensa, e dopo un giorno incomincia a cristallizzare. Lavai i cristalli così avuti con etere, e li purificai sciogliendoli nell' alcool assoluto e precipitandoli con etere anidro e asciugandoli nel vuoto sull' acido solforico. Ebbi così la nuova sostanza sotto forma di oristalli prismatici, appuntiti, deliquescenti, fusibili a 74^0; solubili in acqua e in alcool, insolubili in etere. La soluzione acquosa è nettamente acida quantunque non contenga affatto acido bromoacetico libero, il quale è solubilissimo in etere,

Asciutto nel vuoto sull' acido solforico all' analisi fornisce i seguenti risultati :

I. gr. 0,2564 di sostanza diedero gr. 0,1708 di bromuro d'argento.
II. gr. 0,2292 di sostanza diedero gr. 0,1546 di bromuro d'argento.

Le determinazioni di bromo vennero fatte precipitando direttamente la sostanza come un bromuro inorganico, senza usare il metodo di Carius.

III. gr. 0,3594 di sostanza diedero gr. 0,3710 di CO_2 e gr. 0,1626 di H_2O.
IV. gr. 0,2266 di sostanza diedero gr. 0,0588 di selenio.
V. gr. 0,3186 di sostanza diedero gr. 0,0850 di selenio.

Per 100 dunque si ha :

	trovato					calcolato per $C_6H_{13}O_2SeBr$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	—	—	26,42	—	—	26,08
H	—	—	4,86	—	—	4,71
Br	28,31	28,70	—	—	—	28,98
[1] Se	—	—	—	25,95	26,67	28,62

[1] Nei laveri di Rathke e di Jackson già citati si accenna alle difficoltà di avere risaltati esatti nella determinazione del selenio nelle sostanze organiche

Questa sostanza è dunque il bromuro di un radicale, che per analogia col nome dato ai corrispondenti composti dello solfo chiamerò dietilselenetina; il bromuro avrebbe la seguente costituzione

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup Br \\ & Se & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown CH_2COOH \end{matrix}$$

Come le corrispondenti combinazioni solforate, anche questo può dare un cloroplatinato ben cristallizzato. Trattando la soluzione di bromuro di dietilselenetina con eccesso di cloruro di argento fino a totale eliminazione del bromo, indi concentrando a bagno maria la soluzione così avuta riprendendola con alcool e precipitandola con soluzione alcoolico-eterea di cloruro di platino, si ha sotto forma di una sostanza oleosa, densa, di color giallo rossastro che rapprende in breve in una massa cristallina costituita da grossi prismi. Questi, lavati con alcool ripetute volte e asciugati nel vuoto, e meglio previa ricristallizzazione dall' acqua mostrano all' analisi di essere di cloroplatinato di dietilselenetina. Dai liquidi alcoolici eterei per aggiunta ulteriore di etere si depone una seconda porzione di cloroplatinato sotto forma di piccoli aghetti giallo-aranciati.

Le due porzioni prima di essere ricristallizzate dall' acqua fondono decomponendosi a temperatura un po' diversa, una decina di gradi; ma poi dopo ricristallizzazione dall'acqua fondono entrambe a 150-151^0 decomponendosi.

Questo fatto è probabilmente dovuto alla trasformazione in cloroplatinato di selenina durante l' evaporazione della soluzione acquosa del cloruro. Avverrebbe anche qui come per il caso delle

per mancanza di un metodo soddisfacente. Jackson nel lavoro già citato non dà per questa ragione alcuna determinazione di selenio. Rathke poi dopo aver esperimentato con vari metodi trova numeri sempre discosti assai dal calcolato anche più dei miei sopra esposti. Paal (Berichte, **18**, pag. 2255) nella determinazione del selenoxene non fa che il riconoscimento qualitativo; così pure Hofmann nel suo lavoro sui Selenociano- e Selenazol-composti (Liebig's Annalen, CCL, p. 294). Io ho seguito il metodo accennato dal Pieverling (Liebig's Annalen, CLXXXV, pag. 334), cioè trattamento in tubo chiuso con acido nitrico, quindi scomposizione a bagno maria dell'acido nitrico con l'acido cloridrico e evaporazione sino quasi a secco, indi precipitazione con anidride solforosa.

tetine, accennato in un precedente lavoro [1], secondo l'equazione seguente :

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > Se < \begin{matrix} Cl \\ CH_2COOH \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > Se < \begin{matrix} Cl \\ CH_3 \end{matrix}$$

Ecco i risultati dell'analisi.

Prima porzione

I. gr. 0,2606 di sostanza diedero gr. 0,0624 di platino.

II. gr. 0,2376 di sostanza diedero gr. 0,0570 di platino.

La stessa ricristallizzata dall'acqua.

III. gr. 0,0930 di sostanza diedero gr. 0,0226 di platino.

Seconda porzione

IV. gr. 0,2570 di sostanza diedero gr. 0,0630 di platino.

V. gr. 0,2786 di sostanza diedero gr. 0,0696 di platino.

Per 100 si ha :

	trovato					calcolato per $(C_6H_{13}O_2ClSe)_2PtCl_4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Pt=	23,90	23,99	24,28	24,51	24,98	24,28

Il bromuro di dietilselenetina venne trasformato nell'idrato corrispondente trattandolo con ossido d'argento sospeso in acqua e di recente precipitato. La soluzione acquosa viene evaporata in parte a bagno maria e poscia nel vuoto sull' acido solforico dove dopo tre o quattro giorni si rapprende in una massa solida cristallina. Però esisteva ancora una piccola quantità di ossido di argento, per allontanare il quale dovetti ripetutamente trattare con alcool assoluto, filtrare, evaporarlo nel vuoto, e in ultimo precipitare la soluzione alcoolica con etere anidro; ebbi così l'idrato sotto forma di un olio incoloro, denso, che cristallizzò dopo tre giorni nel vuoto dall'acido solforico. È una sostanza deliquescente la cui soluzione acquosa ha reazione acida al tornasole.

Asciugato nel vuoto sull'acido solforico fino a costanza di peso diede all'analisi i seguenti risultati :

I. gr. 0,3096 di sostanza danno gr. 0,3798 di anidride carbonica e gr. 0,1616 di acqua.

[1] " Su alcune tetine isomere ". Gazz. chim. vol. XXIII, pag. 493.

II. gr. 0,3968 di sostanza danno gr. 0,4872 di anidride carbonica e gr. 0,1922 di acqua.

Per 100 dunque si ha:

	trovato		calcolato per $C_6H_{14}O_3Se$
	I.	II.	
C	33,45	33,48	33,80
H	5,97	5,38	6,57

Evidentemente la sostanza qui è allo stato di idrato e non di anidride quale si ha nei corrispondenti composti solforati. Le differenze che si riscontrano fra il calcolato e il trovato specialmente per l'idrogeno si debbono attribuire per qualche traccia di argento che malgrado tutte le cure non mi riuscì di eliminare.

Questo composto dunque sarebbe l'idrato della dietilselenetina e avrebbe la costituzione

$$\begin{matrix} C_2H_5 \searrow & & \nearrow OH \\ & Se & \\ C_2H_5 \nearrow & & \searrow CH_2COOH \end{matrix}$$

Ho tentato di ottenere un isomero di questa sostanza, il quale per lo studio della basicità o acidità dell'aggruppamento avrebbe avuto una grande importanza e la cui costituzione avrebbe dovuto essere

$$\begin{matrix} C_2H_5 \searrow & & \nearrow H \\ & Se & \\ C_2H_5 \nearrow & & \searrow OOC \, . \, CH_3 \end{matrix}$$

A questo scopo feci reagire sopra il seleniuro d'etile bibromurato, ottenuto sia per azione del bromo direttamente sul seleniuro, l'acetato d'argento in quantità tale da eliminare un solo atomo di bromo

$$(C_2H_5)_2SeBr_2 + C_2H_3O_2Ag = BrAg + (C_3H_5)_2SeBr \, . \, C_3H_3O_2$$

Evaporata la soluzione acquosa in gran parte a b. m. e poscia nel vuoto sull'acido solforico, rimase una massa cristallina e delle goccie oleose di odore ributtante. Trattai tutto con etere, nel quale l'olio si sciolse, la massa cristallina rimasta la disciolsi in alcool

assoluto e la precipitai con etere anidro. Ebbi così, dopo un giorno, dei bellissimi aghetti bianchi, deliquescenti.

Trasformai in cloruro col cloruro d'argento e precipitai in soluzione alcoolico-eterea con cloruro di platino; ebbi, dopo cristallizzazione dall'acqua, un bellissimo cloroplatinato costituito da piccoli cristallini prismatici, con la estremità come di romboedro a faccia terminale piana. Simili a quelli descritti da Pieverling, come cloroplatinato di trietilselenina [1]. Infatti, anche all'analisi risultarono identici.

Gr. 0,0466 di cloroplatinato diedero gr. 0,0122 di platino.

Per 100 dunque si ha :

trovato	calcolato per $(Se(C_2H_5)_3Cl)_2PtCl_4$
26,18	26,25

Avendo avuto a mia disposizione una piccola quantità di cloroplatinato, mi poteva forse restar dubbio che invece della trietilselenina si fosse formata la dietilmetil, quantunque ciò sia già escluso dalla forma cristallina e dal percentuale di platino, che per quest'ultimo richiederebbe 27,28 per cento; pure essendo questo un fatto assai importante per le conseguenze che se ne possono tirare sull'andamento della reazione, ho creduto di risolvere rapidamente la questione preparando il cloroplatinato di dietilmetilselenina che descriverò qui brevemente non essendo stato descritto fino ad ora, e confrontandolo con quello da me sopra descritto. Lo preparai dal seleuiuro di etile e joduro di metile, e per le solite trasformazioni in cloruro e in cloroplatinato lo ebbi cristallizzato dall'acqua sotto forma di laminette prismatiche triangolari, affatto diverse da quelle di trietilselenina già sopra accennato.

All'analisi fornì i seguenti risultati:

Da gr. 0,3436 di cloroplatinato ebbi gr. 0,0942 di platino.

Dunque per 100 si ha :

	trovato	caloolato per $(Se(C_2H_5)_2CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	27,41	27,28

Dall'aspetto e da tutti i caratteri, apparve diverso dal cloropla-

[1] Memoria citata, pag. 387.

tinato sopra descritto. È dunque indubbiamente la trietilselenina che si forma. Questo fatto è assai importante, perchè se si fosse formata la dietilmetil, si avrebbe avuto indizio che l'isomero cercato si era realmente formato, ma che poi si era scomposto durante la trasformazione in cloroplatinato secondo l'equazione

$$\begin{matrix} Br \diagdown & & \diagup C_2H_5 \\ & Se & \\ CH_3-COO \diagup & & \diagdown C_2H_5 \end{matrix} = CO_2 + BrSeCH_3(C_2H_5)_2$$

mentre con la formazione della trietilselenina si può difficilmente ammettere che detta formazione sia avvenuta, e riesce più credibile concludere che in causa della poca stabilità del seleniuro di etile bibromurato in soluzione acquosa, questo si sia trasformato nel composto più stabile, cioè nella trietilselenina secondo l'equazione seguente :

$$3Br_2Se(C_2H_5)_2 + 2H_2O = 4HBr + 2BrSe(C_2H_5)_3 + SeO_2$$

Quest'ultimo modo di vedere sarebbe anche confermato dal fatto che dall'olio che accompagna la massa cristallina si separa dopo qualche tempo del selenio.

Mi riserbo di ritentare la preparazione di questo isomero delle selenetine, e di estendere le ricerche anche ai composti solforati.

Padova. Istituto di chimica generale della R. Università. Maggio 1894.

Sulle variazioni di volume nei mistugli dei liquidi, in relazione al comportamento crioscopico;

di E. PATERNÒ e C. MONTEMARTINI.

(*Giunta il 15 giugno 1894*).

Nella memoria " Sull'impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche „ [1] uno di noi, volendo spiegare il vario comportamento delle sostanze di diversa funzione chimica in tale solvente, con-

[1] Gazz. chim. t. XIX, pag. 640, 1889.

chiudeva con queste parole: " Quello che sembra certo si è che le molecole nei corpi liquidi e solidi non sono sempre fra di loro isolate ed omogeneamente distribuite come nei corpi gassosi, ma sono invece riunite in gruppi più o meno complessi; che questi gruppi si disgregane ordinariamente in molecole semplici per il fatto della soluzione sufficientemente diluita, e che in questo disgregamento che per soluzioni diluite può spingersi anche nella separazione in joni, può avere notevole influenza l'azione del solvente " [1].

E più oltre: " A me sembra che il confronto tra i risultati forniti dalle varie sostanze rispetto alla legge di Raoult, adoperando ora soluzioni benzoliche, ora soluzioni acetiche, ci conduce a riconoscere che i corpi liquidi e solidi sono tutti formati da aggruppamenti molecolari più o meno complessi, i quali si disgregano per l'atto della soluzione. In secondo luogo risulta da questo confronto che nei diversi solventi questa disgregazione avviene in modo diverso, e che l'acido acetico agevoli per sua azione speciale questo lavoro, mentre la benzina non abbia essa stessa azione o almeno ne abbia in minor grado " [2]

Il concetto che in taluni corpi le molecole non siano del tutto omogeneamente distribuite nella massa, ma si trovino riuniti a gruppi più o meno complessi, non era certamente nuovo. E basti rammentare la discussione avvenuta intorno alla complessità delle molecole dell'acqua liquida, e la relazione che si è supposta esistere fra tale ipotesi ed il fenomeno del massimo di densità.

Dall' altro lato E. Wiedemann [3] da esperienze sul colore delle soluzioni di jodio nella benzina a temperatura diversa, aveva dedotto come probabile la esistenza a bassa temperatura di complessi molecolari; H. Ebert [4] dallo studio dello spettro di assorbimento dei vapori di jodio aveva supposto che in essi siano contenuti complessi molecolari $(J_2)_n$, che per ulteriore riscaldamento si risolvono in aggruppamenti più semplici; Walter [5] dallo studio dei fenomeni di fluorescenza nelle soluzioni diluite era venuto alla

(1) Gazz. chim. XIX, pag. 678.

(2) L. c., pag. 680.

(3) Sitzungberichte di Erlangen, 7 marzo 1887.

(4) Ibidem, 8 luglio 1889.

(5) Zeitschrift phys. Ch. III, 284.

conseguenza che nelle soluzioni diluite esistono molecole semplici, mentre in quelle concentrate sono contenuti gruppi molecolari complessi, e deduzioni analoghe aveva fatto Haller (¹) dallo studio del potere rotatorio.

Ma alla ipotesi della esistenza dei complessi molecolari nei liquidi (ed evidentemente anche nei solidi, e forse in taluni vapori) è stato dato in questi ultimi tempi uno sviluppo considerevole da A. Guye e W. Ramsay, con considerazione ed esperienze di grande importanza, tanto che se non può dirsi trasformata in una teoria armonica in tutte le sue parti, deve riconoscersi che è ormai entrata in uno stato di matura discussione.

A. Guye (²), e prima di lui il Joung (³) hanno rinvenuto un criterio per giudicare della complessità delle molecole di un liquido *nel rapporto fra la densità critica osservata e quella calcolata*, supponendo che le leggi di Mariotte e Gay-Lussac siano ancora applicabili allo stato liquido.

W. Ramsay e J. Shields (⁴) lo stesso scopo hanno conseguito dallo studio dell'*energia di superfice molecolare.*

E mentre pochi anni prima il Raoult (⁵) aveva creduto di potere affermare che per la maggior parte delle sostanze organiche in fusione, la molecola fisica è formata da una sola molecola chimica, dagli studî cennati si è venuto alla conseguenza, che fra una cinquantina di corpi organici studiati gli alcoli metilico, etilico e propilieo, il fenol, l'acido acetico, l'acetone, il propionitrile, il nitroetane si mostrano polimerizzati allo stato liquido, le altre sostanze, fra le quali indichiamo l'ossido di etile, alcuni eteri composti, il tetracloruro di carbonio, la benzina e la clorobenzina invece mostrano di essere formate allo stato liquido di molecole semplici. — Tra i corpi inorganici oltre l'acqua, mostrano di essere costituiti da complessi molecolari il bromo, l'acido nitrico, l'acido solforico (⁶). In quanto poi al grado della complessità delle molecole dei liquidi

(¹) C. R. 1889, t. **109**, 187, t. **110**, 149.

(²) Comptes Reodus, 1890, 1° semestre, 141. — Annales de Chimie et de Physique t. XXI, p. 206 e 211. — Archives eco. t. XXI, p. 38 e p. 176, 1894.

(³) Phylosophical Magazine, gennaro 1894.

(⁴) Zeitschrift f. phys. Chemie, t. XII, p. 433, 1893.

(⁵) Progrès de la cryoscopie. Grenoble 1889.

(⁶) E. Aston e W, Ramsay, Journal of the Chem. Soc. t. **65**, p. 167.

che sono polimerizzati, mentre Guye aveva in principio creduto trattarsi di mecolecole doppie, Ramsay e Shields deducono che per i tre alcoli cennati, fra 16 e 46°, essa è:

Alcool metilico	3,43 volte	$C\,H_4O$
„ etilico	2,74 volte	C_2H_6O
„ propilico	2,25 volte	C_3H_8O

per l' acido acetico, alla medesima temperatura compresa fra 16 e 46°, è 3,62 volte $C_2H_4O_2$ e per l'acqua [1]

a 0°	3,81 volte	H_2O
a 50°	3,00 „	„
a 10°	2,66 „	„
a 14°	2,32 „	„

È poi degno di nota che per l' acido solforico Aston e Ramsay ammettono il complesso $(H_2SO_4)_{32}$.

Mettendo in relazione questi risultati con le conseguenze che possono trarsi dal comportamento crioscopico, si viene fino ad un certo punto a conseguenze analoghe. L' importanza del problema della determinazione del numero delle molecole semplici che si aggregano per costituire i complessi da cui sono formati i corpi allo stato liquido e solido, è certamente tale che a noi è sembrato che qualunque criterio possa dare nuovi indizî per la sua soluzione meritava di essere attentamente studiato, e qualunque supposizione che mirasse a gettar nuova luce sull'argomento meritava di essere discussa.

Ora come abbiamo già accennato può ammettersi come molto probabile, che il diverso comportamento crioscopico rispetto ai solventi diversi, p. es. acqua, benzina, acido acetico, sia dovuto al diverso disgregamento dei complessi molecolari nei varii solventi. È evidente che due cause, oltre all' azione specifica del solvente, influiscono nel caso di corpi a molecole polimerizzate a determinare il loro disgregamento in molecole semplici, e sono esse la temperatura e la concentrazione della soluzione.

Se noi compariamo, per esempio, il comportamento dell' alcool

(1) Ramsay e Joung, Beibletter 18, 31.

nell'acqua, studiato dal Raoult [1] e nella benzina, studiato da Beckmann e da uno di noi, troviamo che nell'acqua l'alcool produce sino alla concentrazione di gr. 100 di acqua per gr. 10,54 di alcool un abbassamento di temperatura nel punto di congelamento esattamente proporzionale alla concentrazione; coll'aumentare della concentrazione la proporzionalità cessa, ma anche per una soluzione contenente per 100 di acqua sino a 70,15 di alcool non si ha uno scarto enorme; infatti l'abbassamento termometrico essendo di 0°,97 per 2,47 % di alcool dovrebbe essere di 27°,54 per 70,15 ed è invece di 32°,10. Nella benzina le cose vanno molto diversamente come risulta dalle esperienze molto concordi di Beckmanu e di Paternò.

Questo comportamento dell' alcool nell' acqua, come quello dell'acido acetico nella benzina, studiato da Hentsohel e da Beckmann, messo in confronto col comportamento di altri corpi quali la naftalina, la tribenzilammina, la coniina che in soluzioni anche molto concentrate danno abbassamenti normali o quasi, fa giustificatamente supporre che la concentrazione pur avendo una influenza la ha in grado molto diverso secondo la natura delle sostanze; essa è piccola quando si tratta di sostanze che hanno le molecole semplici o i cui complessi molecolari non si disgregano, mentre per tutte le sostanze che in un dato solvente danno notevoli scarti col mutare della concentrazione, si può supporre che abbiano molecole complesse, che in quel solvente si disgregano tanto più facilmente quando maggiore è la diluizione. Ed è importante il constatare che gli alcoli, il fenol e l' acido acetico, che secondo gli studii di Guye e di Ramsay e dei suoi collaboratori, hanno molecole complesse sono appunto quei corpi che più marcatamente col criterio crioscopico conducono alla stessa conseguenza. In quanto al numero delle molecole semplici che costituiscono gli aggregati delle molecole polimerizzate, il criterio crioscopico porta però risultati diversi di quelli ottenuti con gli altri metodi. Così per l'alcool etilico il fatto che la temperatura di congelamento della sua soluzione benzolica al 20 %, conduce ad un peso molecolare per lo meno 6 volte di quello corrispondente a C_2H_6O e la considerazione che non è logico supporre che anche in tali condizioni non vi siano molecole di alcool disgregate, lascia credere che questo numero 6 rappresenti una media

(1) Annales, t. XXI, p. 217, 1880.

fra molecole polimerizzate, molecole disgregate e forse anche molecole disgregate parzialmente. Onde il criterio crioscopico conduce a supporre nell'alcool liquido complessi molecolari costituiti certamente da molto più di 6 molecole semplici. Ramsay e Shields hanno trovato coi loro calcoli 2,74; ma questo numero è per la temperatura ordinaria, mentre il risultato crioscopico è relativo ad una temperatura di poco al di sopra dello 0°. Ciò serva a provare che se dalla tensione superficiale molecolare e dalla densità critica si possono trarre degli indizii per dedurne la complessità molecolare dei liquidi, non si può almeno per ora, stabilire dai dati ottenuti il grado della complessità delle molecole ed è necessario per venire a conseguenze attendibili esaminare il problema da tutti i suoi lati.

A noi è sembrato che oltre alle considerazioni che brevemente abbiamo accennato, relative al comportamento crioscopico, molta luce sullo studio della complessità molecolare dei liquidi, ed anche dei solidi, avrebbe dovuto gettare lo studio dei fenomeni termici e delle variazioni di volume che accompagnato il miscuglio di due liquidi o di un liquido e di un solido.

Si presenta invero come molto probabile la supposizione che il disgregamento dei complessi molecolari debba essere accompagnato, oltrechè da un assorbimento di calore, da un allontanamento delle molecole semplici che costituivano la molecola polimerizzata. È però se alla benzina si aggiunge dell'alcool, che secondo tutte le probabilità, è uno dei corpi in cui la esistenza di molecole complesse può dirsi più solidamente stabilita, deve aversi una dilatazione e però una diminuzione di peso specifico nel miscuglio. — Similmente, essendo più che probabile che l'acido acetico abbia delle molecole complesse, e risultando dall'altro lato dalle esperienze di uno di noi [1] che l'acido acetico nell'acqua ha la molecola semplice, ne viene come conseguenza che l'atto della soluzione dell'acido acetico nell'acqua deve condurre ad un abbassamento di temperatura, quando la quantità dell'acido acetico che si scioglie nell'acqua è piccola, e tale che l'idrato che tende a formarsi debba per la diluizione rimanere dissociato. E questo modo di vedere ha piena conferma nei fatti, dapoichè già Bouty e Buiguet [2] avevano

(1) Gazz. chim. 1889, p. 679.
(2) Annalea, t. IV, p. 14, 1865.

trovato che aggiungendo a 50 cc. di acido acetico 15 cc. d'acqua, si ha un abbassamento di temperatura di 2°,5; mentre continuando ad aggiungere altri 35 cc. di acqua si osserva un innalzamento di temperatura di 0°,5. Più recentemente J. Thomsen (¹) che ha studiato attentamente il fenomeno, senza per altro averne data la spiegazione, ha trovato che si ha assorbimento di calore fino a che la quantità di acqua non superi il rapporto di 8 mol. per 100 mol. di acido acetico; al di là si ha invece svolgimento di calore. È bensì vero che l'acido formico non dà anche in soluzioni diluite assorbimento di calore, ma lo studio crioscopico dell'acido formico non è stato fatto con cura.

Del resto i fenomeni di cui ci occupiamo sono così complessi che il discernere gli effetti dovuti ad una causa, da quelli dovuti ad un'altra, è problema di estrema difficoltà, la cui soluzione può solo attendersi da uno studio esteso, e da un'analisi minuta di una grande quantità di dati sperimentali. — Noi abbiamo iniziato un tale studio, ma per il momento dobbiamo limitarci a render conto di talune esperienze preliminari che abbiamo fatto sui mutamenti di volume dei miscugli di benzina con altri liquidi. Fra questi, per le ragioni che abbiamo esposte, abbiamo prima di tutto scelto degli alcoli perchè gli alcoli sono appunto le sostanze in cui può dirsi, con maggiore evidenza, provata l'esistenza dei complessi molecolari; abbiamo pure esperimentato con qualche acido e con l'anetolo.

Due difficoltà sperimentali si presentavano per conseguire risultati esatti. La prima la impossibilità di fare le esperienze ad una temperatura ben determinata (per es. 0° o 100°); l'altra quella di togliere dai picnometri l'aria aderente alle pareti, per il giustificato timore che facendo il vuoto nelle boccette ripiene potesse mutare la concentrazione del miscuglio.

Per rimuovere quest'ultima difficoltà abbiamo fatto uso di boccette a vasi comunicanti, dei quali uno costituito da un recipiente della capacità di circa 50 cc., l'altro formato da un tubo sottile; l'uno e l'altro terminavano con due imbuti chiusi da turacciolo smerigliato.

Da un lato la boccetta era messa in comunicazione con la mac-

(¹) Thermochemische Untersuchungen, t. III, p.

china pneumatica, dall'altro per mezzo di un tubo sottile, munito di un robinetto, col recipiente contenente il liquido da studiare; fatto il vuoto nella boccetta, si apriva il robinetto, e così si operava il riempimento senza bisogno di ricorrere ad altro mezzo per espellere l'aria adereote alle pareti.

Per ciò che concerne la temperatura abbiamo operato a quella ordinaria; però onde rendere le determinazioni comparabili abbiamo usato contemporaneamente almeno tre boccette, contenenti ciascuna i due liquidi da esaminarsi, l'altra o le altre il loro miscuglio. Le tre boccette erano lasciate per una notte in un grande recipiente di acqua, l'indomani portate al punto di affioràmento e pesate. Il volume delle boccette era stato previamente determinato con acqua a due temperature diverse, poco differenti, che comprendevano i limiti delle esperienze.

Per evitare nelle pesate le correzioni delio spostamento dell'aria, abbiamo sempre usato come tara di una boccetta dello stesso volume delle altre.

Il peso specifico teorico del miscuglio, esclusa ogni mutazione di volume, fu calcolato con la formola

$$D = \frac{dd_{,}(p + p_{,})}{pd_{,} + p_{,}d}$$

nella quale p e $p_{,}$ indicano i pesi dei due liquidi che si mescolavano, d e $d_{,}$ le loro rispettive densità.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Alcool metilico — Temperatura = 17°,88.

Sostanza per 100 di bensina	Densità calcolata	Densità trovata	Differenza
0,0	—	0,88075	—
10,5501	0,87076	0,87037	0,00039
100,0	—	0,79431	—

Alcool etilico — Temperatura = 16°,88.

Sostanza per 100 di benzina	Densità calcolata	Densità trovata	Differenza
0,0	—	0,88176	—
1,1760	0.88064	0,38019	0,00045
18,6146	0,86437	0,86386	0,00101
100,0	—	0,79575	—

Alcool etilico — Temperatura = 17°,45.

0,0	—	0,88188	—
5,9061	0,87580	0,87484	0,00096
7,2198	0,87457	0,87360	0,00097
100,0	—	0,79558	—

Alcool isopropilico — Temperatura = 18°,86.

0,0	—	0,87988	—
4,3287	0,87629	0,87488	0,00141
100,0	—	0,80391	—

Alcool isobutilico — Temperatura = 17°,88.

0,0	—	0,88075	
6,8434	0,87503	0,87401	0,00103
100,0	—	0,80399	

Alcool caproico — Temperatura = 18°,86.

0,0	—	0,87988	
4,3625	0,87707	0,87626	0,00081
100,0	—	0,81976	

Alcool benzoico — Temperatura = 18°,16.

Sostanza per 100 di benzina	Densità calcolata	Densità trovata	Differenza
0,0	—	0,88033	
5,0794	0,88668	0,88759	—0,00096
100,0	—	1,02351	

Alcool diossietilisopropilico — Temperatura = 18°,16.

0,0	—	0,88038	—
7,0807	0,88407	0,88448	—0,00036
100,0	—	0,98644	—

Acido acetico — Temperatura = 17°,22.

0,0	—	0,88153	—
8,6332	0,88675	0,88544	0,00131
6,0167	0,89021	0,88793	0,00228
7,5223	0,89241	0,88992	0,00249
100,0	—	1,05208	—

Acido isobutirrico — Temperatura = 18°,46.

0,0	0,88028	—	—
19,2450	0,89069	0,88922	—0,00147
100,0	0,95069	—	—

Anetolo — Temperatura = 19°,43.

0,0	0,87952	—	—
3,5473	0,88264	0,88382	0,00068
11,5837	0,89108	0,89184	0,00076
26,8182	0,90738	0,99863	0,00180
100,0	0,99865	—	—

A provare l'attendibilità dei numeri da noi ottenuti, ci basti osservare che nel corso delle nostre esperienze abbiamo dovuto determinare varie volte la densità della benzina, e che i numeri ottenuti sono stati i seguenti:

0,88176	alla temperatura di	16°,88
0,88153	" "	17 ,22
0,88138	" "	17, 45
0,88075	" "	17 ,86
0,88075	" "	17 ,88
0,88033	" "	18 ,16
0,88023	" "	18 ,46
0,87988	" "	18 ,86
0,87952	" "	19 ,43

Ora sapendo per le determinazioni di Paternò e Pisati ([1]) che la densità della benzina è a 15° = 883575 ed a 25° = 0,872627 si scorge subito che i dati ottenuti sono degni di tutta fiducia. Ciò è anche confermato dalle due serie di determinazioni fatte coi miscugli di benzina ed alcool etilico.

Poche conseguenze in vero possono trarsi dalle nostre esperienze. E se conformemente alle nostre previsioni abbiamo ottenuto (probabile indizio di un disgregamento e però della esistenza di complessi molecolari) una piccola dilatazione nel miscuglio della benzina cogli alcoli metilico, etilico, isopropilico, isobutilico e caproico e con l'acido acetico, la generalità della nostra supposizione viene contraddetta dalla contrazione osservata nei miscugli di benzina cogli alcoli benzoico e diossietilisopropilico (etere bietilico della glicerina) e con l'acido isobntirrico, sostanze tutte che crioscopicamente nella benzina si comportano quali formate da complessi molecolari. La dilatazione invece osservata nel miscuglio della benzina con l'anetolo non contradice le nostre idee, perchè l'anetolo ha un comportamento crioscopico non del tutto regolare ([2]).

È degno di nota che nelle esperienze sopraesposte, nei casi in cui abbiamo studiato miscugli di concentrazione varia, abbiamo

([1]) Gazz. chim., t. III, 576.

([2]) Paternò, Gazz. chim. XIX, p. 664 e Paternò e Nasini, Gazz. chim. 1888.

osservato che la dilatazione cresco col crescere della quantità di altro liquido aggiunto alla benzina. Evidentemente dovrà pervenirsi ad un massimo, che cercheremo di determinare.

La natura preliminare delle esperienze che abbiamo esposto ed il loro numero relativamente piccolo, non ci autorizza ad estenderci in altre considerazioni, ed a noi basta aver richiamato l'attenzione dei chimici sulla possibilità di trarre dalla crioscopia, dalla termochimica e dai mutamenti di volume che accompagnano le soluzioni, nuovi criterii per stabilire la esistenza di aggregati molecolari, e forse anche per determinarne la massima complessità.

Noi continueremo queste ricerche ora appena iniziate e non solo ci occuperemo dei mutamenti di volume che accompagnano il miscuglio dei varii liquidi, ma le estenderemo al miscuglio dei liquidi e solidi, studiando parallelamente i fenomeni termici, che, senza dubbio, molto varranno a chiarire l'argomento.

Nelle ricerche sui miscugli dei liquidi, a rendere più facile la parte sperimentale, sostituiamo alla benzina il toluene, il quale ha il vantaggio di bollire al di sopra di 100^0 e di non solidificarsi a 0^0. — Ragioni di analogia ci fanno fondatamente supporre che il toluene, come la benzina, non ha potere disgregante sui complessi molecolari, tranne che in soluzioni molto diluite.

Roma. Istituto Chimico.

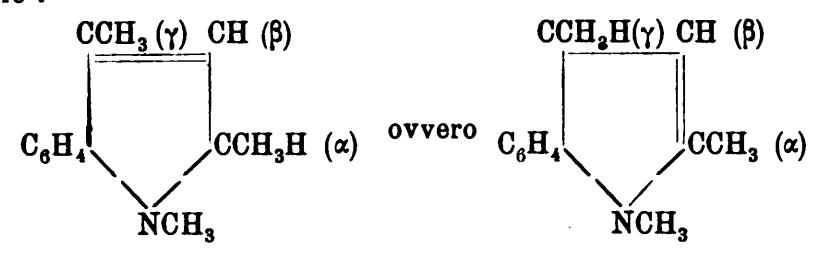
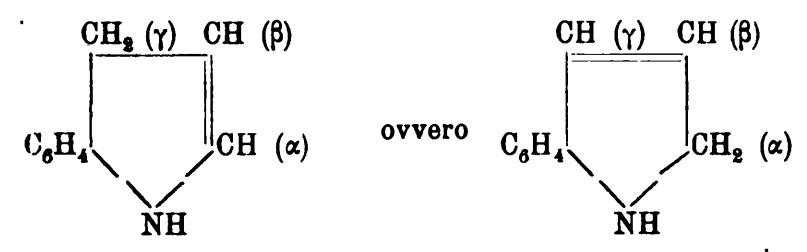
Sui caratteri chimici delle diidrochinoline;

nota di ADOLFO FERRATINI.

(*Giunta il 3 agosto 1894*).

In un lavoro da me pubblicato nello scorso anno [1] dimostrai che per azione del joduro di metile gli indoli conducono ad un derivato chinolinico. L'alcaloide che si origina in questa reazione

(1) Gazz. chim. XXIII, 105; Berl. Berichte XXVI, 1811.

è la trimetildiidrochinolina, cui spetta una delle due seguenti formole :

ed è perciò un derivato di una delle due seguenti chinoline biidrogenate :

Queste basi hanno la costituzione di chinoline, ma in esse è ancora contenuta la parte caratteristica del gruppo indolico, e possono essere considerate quali omologhi nel nucleo dell'indolo, nello stesso modo come la tetraidrochinolina è l'omologo nel nucleo del diidroindolo, e la piperidina della pirrolidina.

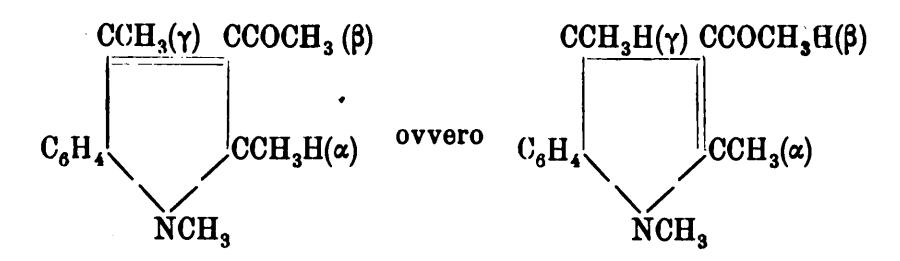
I caratteri delle diidrochinoline non devono perciò esser quelli dei derivati chinolinici veri e propri, ma devono ricordare le proprietà degli indoli. Difatti le diidrochinoline, finora note, hanno un comportamento che nettamente le distingue dagli ordinari derivati della chinolina. Sono basi abbastanza energiche, ma alterabilissime all'azione dell'aria. Tutte le idrochinoline finora conosciute arrossano all'aria con la massima facilità, mentre questa caratteristica proprietà sparisce del tutto nei composti tetraidrogenati, che sono veri derivati della chinolina.

Le uniche diidrochinoline finora note e bene studiate sono quelle derivanti dagli indoli; la diidrochinolina C_9H_9N è ancora sconosciuta, perchè la base ottenuta da Königs ([2]) è un polimero, come lo ha provato Lellmann ([3]). Del pari polimerizzata è la etildiidrochinolina

([1]) Gazz. chim. XXIII, 105; Berl. Berichte XXVI, 1811.
([2]) Berl. Berichte XIV, 90.
([3]) Berl. Berichte XXII, 1339.

di Claus e Stiglitz (1). La diidrotrimetilchinolina possiede ancora uno degli idrogeni metinici di carattere indolieo, e perciò era da prevedersi che il suo comportamento sarebbe stato analogo a quello dei metilindoli.

Questa previsione venne perfettamente confermata dai risultati delle mie esperienze, perchè la diidrotrimetilchinolina dà tutte le reazioni che Emil Fischer (2) e Philipp Wagner (3) hanno eseguito sul metilchetolo, facendolo reagire coll'anidride acetica, colla benzaldeide e col diazobenzolo.

L'anidride acetica reagendo sulla trimetildiidrochinolina fornisce un acetilderivato in cui, trattandosi di una base terziaria, il gruppo acetilico è necessariamente unito ad un atomo di carbonio. Ad essa spetteranno una delle due seguenti formolo:

L'aldeide benzoica reagendo sulla trimetildiidrochinolina dà un composto perfettamente corrispondente al benzilidenmetilchetolo ottenuto da Fischer:

$$C_6H_4 \,.\, CH \begin{cases} C_{11}H_{12}NCH_3 \\ C_{11}H_{12}NCH_3 \end{cases}$$

Finalmente il cloruro di diazobenzolo, fatto agire in opportune condizioni sopra una soluzione cloridrica della base, fornisce l'azocomposto corrispondente,

$$C_6H_4 \,.\, C_3H(CH_3)_2(N : N \,.\, C_6H_5)NCH_3 \,,$$

che io ho analizzato sotto forma di picrato. Questo corpo è perfettamente analogo al metilchetoloazobenzolo di Wagner.

(1) Berl. Berichte XVII, 1331.
(2) Liebig's Annalen 242, 372.
(3) Liebig's Annalen 242, 383.

Acetiltrimetildiidrochinolina $C_6H_4 . C_3H(CH_3)_2(COCH_3)NCH_3$.
$\alpha\gamma$ β

Grammi sedici di base, grammi venticinque di acetato sodico, e grammi cento di anidride acetica vennero fatti bollire per dodici ore in un apparecchio a ricadere.

L' operazione fu eseguita in corrente di acido carbonico causa la grande alterabilità all' aria della base, ed il riscaldamento fu compiuto a 160°. Per distillazione nel vuoto dell'eccesso di anidride acetica, rimane indietro una massa cristallina colorata in rosso scuro. Si riprende più volte la massa con alcool bollente, ed il liquido alcoolico intensamente rosso viene precipitato con cinque a sei volte il proprio volume di acqua, aggiunta poco a poco sempre agitando fortemente. Depositasi assieme a sostanza resinosa, che si attacca alle pareti del recipiente, un composto cristallino, che raccolto su filtro alla pompa si secca nel vuoto. Questo composto ha l' aspetto di una polvere rossa solubile per la massima parte dell'etere petrolico, che lascia in disciolta la parte resinosa. Dal liquido bollito a lungo con nero animale e fortemente concentrato, si separa un composto cristallino leggermente tinto in giallo. Disseccato nel vuoto pesa grammi tredici, e fonde a 92-94°. La purificazione di questo prodotto è lunga e laboriosa. Non si ottiene purissimo che dopo ripetute cristallizzazioni prima da molta acqua, e poi dall'etere petrolico in cui è solubilissimo a caldo.

Il composto puro è bianco, cristallizza dall' etere petrolico in lunghi aghetti prismatici, fonde a 100°,5-101°,5.

L'analisi conduce a numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula :

$$C_{14}H_{17}NO .$$

I. 0,1796 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,1315 gr. di H_2O e 0,5116 gr. di CO_2.

II. 0,1606 gr. di sostanza diedero 0,1172 gr. di H_2O e 0,4604 gr. di CO_2.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{14}H_{17}NO$
	I.	II.	
C	77,69	78,12	78,14
H	8,25	8,10	7,90

L'acetiltrimetildiidrochinolina ha ancora proprietà basiche, e si scioglie perciò facilmente negli acidi diluiti. La sua soluzione cloridrica dà con cloruro d'oro un cloroaurato giallo pastoso, e con platinico un cloroplatinato cristallino. Il cloroaurato si riduce dopo poco tempo, mentre il cloroplatinato si conserva inalterato in aghetti di un bel color giallo arancio. Questi, cercando di purificarli per cristallizzazione dell'acqua, si alterano; fondono con decomposizione in liquido bruno a 203-204°. Una determinazione di platino dette numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola :

$$(C_{14}H_{17}NO \,.\, HCl)_2PtCl_4 \quad ,$$

0,1960 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,0452 gr. di platino.

Sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{14}H_{17}NO \,.\, HCl)_2PtCl_4$
Pt	23,06	23,15

L'acetildiidrotrimetilchinolina non viene attaccata dalla potassa bollente. Gli acidi concentrati invece la scindono a caldo, come fanno con gli acetilindoli, originando la base primitiva.

Benzilidentrimetildiidrochinolina $C_6H_5CH \,.\, [C_6H_4 \,.\, C_3H(CH_3)_2NCH_3]_2$.
$\alpha\gamma$

Se si tratta in apparecchio a ricadere due grammi di aldeide, e quattro grammi di trimetildiidrochinolina si ha subito lieve riscaldamento della massa con separazione di acqua. Si completa la reazione riscaldando per un'ora a b. m. Il contenuto del palloncino si presenta sotto forma di una massa gommosa, entro cui guardando con la lente si vedono disseminati rari cristallini. Si fa bollire per circa mezz'ora con alcool, che discioglie tutta la massa, ma dopo qualche ora lascia depositare in seno ad un liquido bruno un prodotto in croste dure cristalline, che si raccolgono sopra filtro alla pompa.

Il prodotto colorato intensamente in rosso è di difficile purificazione, fu disciolto in poco benzolo, operando in corrente di anidride carbonica. Se poi parzialmente si scacci il benzolo nel vuoto

ottenuto per mezzo di una pompa ad acqua, si deposita nn composto in cristallini che a poco a poco si vanno colorando.

Ripetendo altre due volte questa operazione, si raccoglie sopra filtro un prodotto quasi bianco, che, dopo averlo disseccato, si dibatte con alcool assoluto per asportare la materia colorante formatasi ancora durante l'essiccamento.

Dopo alcune ore di digestione nell' alcool si raccoglie di nuovo sopra filtro, e si lava accuratamente con poco etere petrolico leggerissimo reso secco sul sodio.

Il prodotto che così si ottiene è bianchissimo, non si altera anche esposto per più giorni all'aria e fonde a 142-144°.

L'analisi diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{31}H_{34}N_2 .$$

0,1718 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,1284 gr. di H_2O e 0,5416 gr. di CO_2.

Sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{31}H_{34}N_2$
C	85,97	85,71
H	8,30	7,83

Trimetildiidrochinolinazobenzolo $C_6H_4 . C_3H(CH_3)_2(N:N . C_6H_5)NCH_3$.

Sopra un grammo di anilina sciolta in acido cloridrico diluito, si fece agire la quantità calcolata di nitrito sodico in presenza di acetato di sodio. Sul miscuglio ben raffreddato a 0°, si versa a poco a poco grammi uno e mezzo di trimetildiidrochinolina sciolta in acido acetico diluito. Dopo poco tempo il liquido si intorbida, ed agitando con bacchetta di vetro si facilita la formazione di un composto cristallino, che si raccoglie sopra filtro alla pompa.

Siccome anche in questo caso, come per quello dell'anidride acetica, il composto formatosi ha ancora proprietà basiche, così esso si separa allo stato salino.

Questo composto si altera all'aria con grande facilità, si scioglie nell'acqua specie a caldo, e nell'acido acetico colorando il liquido fortemente in giallo.

La soluzione acetica decomposta con acido picrico forma un picrato dapprima oleoso, ma che poi agitando si separa allo stato cristallino.

Cristallizzato più volte dall'alcool si presenta sotto forma di aghetti rossi, il cui colore ricorda quello dell'acido cromico. Essi rammolliscono fortemente a 204° e fondono con decomposiziene a 208-209°.

L'analisi condusse a numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{24}H_{22}N_6O_7 .$$

0,2127 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,0910 gr. di H_2O e 0,4423 gr. di CO_2.

Sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{22}N_6O_7$
C	56,71	56,91
H	4,75	4,35

Certamente anche l'anidride ftalica (1) ed il cloruro di benzoile (2) cimentati in opportune condizioni con la trimetildiidrochinolina, sarebbero capaci di fornire composti analoghi a quelli che E. Fischer ottenne partendo dal metilchetolo. Io credo però che le reazioni sopra citate siano sufficienti per stabilire in modo sicuro l'analogia di comportamento della diidrochinolina da me studiata, con quello degli indoli.

Bologna, marzo 1884.

---

(1) Liebig's Annalen **242**, 381.

(2) Berl. Berichte XX, 815.

Il paraxilene quale solvente nelle ricerche crioscopiche;

di E. PATERNÒ e C. MONTEMARTINI.

(*Giunta il 15 giugno 1894*).

Nella nota sui mutamenti di volume nei miscugli dei liquidi abbiamo accennato, che allo scopo di poter fare le esperienze a 0°, ci eravamo proposti di sostituire alla benzina il toluene. Era però necessario prima di tutto di assicurarci se rispetto al toluene, le sostanze di varia funzione chimica, avessero presentato lo stesso comportamento che presentano con la benzina.

Ed essendo impossibile adoperare il toluene come solvente nelle ricerche crioscopiche perchè esso si mantiene liquido a bassa temperatura, abbiamo voluto esaminare qualche altro omologo della benzina sembrandoci che ove gli omologhi della benzina si fossero comportati in modo analogo, non c'era ragione per ammettere che il solo toluene facesse eccezione. Il primo idrocarburo scelto a questo scopo fu la paradimetilbenzina, che per il suo punto di fusione nè troppo alto, nè troppo basso e per il suo esteso potere solvente, presentava tutti i requisiti di ottimo solvente nella crioscopia.

Il paraxilene si fonde a 16° ; il suo calore latente di fusione, determinato da Colson, è stato trovato 39,3, onde con la formola di van't Hoff $M = G \frac{p}{\Delta}$ si calcola che la costante dell'abbassamento molecolare deve essere eguale a 42,5.

Il p-xilene da noi adoperato proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum. Prima di adoperarlo lo abbiamo distillato sul sodio e presentava punto di ebollizione costante. Il suo punto di congelamento fu trovato a 13°,23; purificandolo per cristallizzazione, secondo ogni probabilità, avremmo potuto ottenere un prodotto a punto di congelamento più elevato, ma le considerevoli perdite di prodotto che si hanno in questa operazione ed il prezzo del paraxilene ci consigliarono ad impiegarlo tal quale, tanto più che per lo scopo da noi prefissoci non era indispensabile l'assoluta purezza del prodotto.

I risultati ottenuti sono compresi nelle seguenti tavole.

I. Sostanze varie.

Benzina — P. m. = 78.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
1	0,491	0°,265	0,539	42,04	79,7
2	1,066	0 ,60	0,562	43,84	76,5
3	1,812	1 ,01	0,556	43,37	—
4	2,945	1 ,64	0,556	43,37	—
5	3,708	2 ,04	0,550	42,90	—
6	4,569	2 ,47	0,540	42,12	—
7	5,426	2 ,88	0,531	41,42	—
8	6,151	3, 265	0,531	41,42	—
9	6,958	3 ,645	0,523	40,79	82,2

Naftalina — P. m. = 128.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
10	0,825	0°,32	0,388	49,66	110,8
11	2,179	0 ,80	0,364	46,59	118,0
12	6,560	2 ,12	0,323	41,34	133,1
13	12,207	3 ,87	0,317	40,58	135,6
14	24,284	7 ,12	0,293	39,50	146,7

Difenile — P. m. = 154.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
15	0,933	0°,38	0,407	61,48	105,6
16	1,853	0 ,535	0,288	44,35	149,3
17	4,381	1 ,26	0,287	44,20	149,8

Fenantrene — P. m. = 178.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbass. am. molecolare	Peso molecolare
18	0,639	0°,23	0,360	64,08	119,4
19	1,246	0 ,37	0,296	52,69	145,2
20	3,186	0 ,83	0,260	46,28	165,3
21	6,325	1 ,55	0,248	44,14	173,4

Ossalato dietilico — P. m. = 146.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbass. am. molecolare	Peso molecolare
22	0,657	0°,18	0,274	40,00	156,9
23	1,546	0 ,49	0,316	46,14	136,0
24	2,959	0 ,90	0,304	44,38	141,4
25	4,341	1 ,27	0,292	42,63	—
26	5,933	1 ,65	0,278	40,59	—
27	7,619	2 ,07	0,271	39,57	—
28	9,341	2 ,47	0,264	38,54	—
29	11,947	3 ,06	0,256	37,38	—
30	13,695	3 ,44	0,251	36,65	171,3

Anidride acetica — P. m. = 102.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbass. am. molecolare	Peso molecolare
31	0,743	0°,85	0,471	48,04	95,5
32	1,841	0 ,77	0,418	42,64	102,8
33	4,333	1 ,585	0,366	37,33	—
34	8,435	2 ,755	0,326	33,25	—
35	12,809	3 ,82	0,298	30,40	—
36	21,067	5 ,40	0,256	26,11	167,9

Pirrolo — P. m. = 67.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbass. am. molecolare	Peso molecolare
37	1,251	0°,795	0,635	42,54	67,7
38	2,697	1 ,60	0,509	34,10	84,4
39	3,912	2 ,195	0,506	33,90	84,9
40	6,512	3 ,33	0,511	34,24	84,1

Tiofene — P. m. = 84.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
41	0,573	0°,32	0,558	46,87	78,2
42	1,376	0 ,74	0,537	45,11	80,0
43	2,417	1 ,27	0,525	44,10	81,9
44	3,624	1 ,84	0,507	42,59	—
45	5,663	2 ,805	0,495	41,58	—
46	7,731	3 ,78	0,489	41,08	86,9

II. Alcaloidi.

Anilina — P. m. = 93.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
47	0,592	0°,28	0,473	43,99	90,9
48	1,628	0 ,80	0,491	45,66	87,9
49	2,683	1 ,225	0,456	42,41	94,3
50	3,662	1 ,61	0,439	40,83	—
51	4,633	1 ,91	0,412	38,32	—
52	6,285	2 ,54	0,404	37,57	—
53	7,997	3 ,09	0,399	37,11	—
54	9,309	3 ,53	0,379	35,25	—
55	10,698	3 ,89	0,363	33,76	118,4

Piridina — P. m. = 79.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
56	0,488	0°,265	0,543	42,90	79,1
57	0,955	0 ,54	0,565	44,63	—
58	1,805	0 ,955	0,529	41,79	—
59	2,800	1 ,43	0,511	40,37	—
60	3,677	1 ,86	0,506	39,97	—
61	4,722	2 ,335	0,490	38,71	—
62	5,572	2 ,755	0,494	39,03	—
63	6,460	3 ,145	0,486	38,39	—
64	7,528	3 ,625	0,481	38,00	—
65	8,684	4 ,07	0,468	36,97	91,4

Piperidina — P. m. = 85.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
66	0,564	0°,27	0,461	39,18	93,2
67	1,054	0 ,50	0,474	40,29	—
68	1,765	0, 86	0,487	41,39	88,2
69	2,707	1 ,315	0,485	41,22	—
70	3,757	1 ,81	0,482	40,97	—
71	4,880	2 ,31	0,473	40,20	—
72	6,202	2 ,85	0,459	39,01	—
73	7,124	3 ,25	0,456	38,76	—
74	8,459	3 ,80	0,449	38,16	95,7

Coniina — P. m. = 127.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
75	0,718	0°,26	0,362	45,97	118,7
76	1,540	0,545	0,354	44,96	121,4
77	4,023	1 ,35	0,335	42,54	—
78	6,805	2 ,275	0,334	42,42	—
79	9,936	3 ,18	0,321	40,77	133,9

Tribenzilammina — P. m. = 287.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
80	0,872	0°,145	0,166	47,64	—
81	4,366	0 ,68	0,155	44,48	277,4
82	7.849	1 ,195	0,150	43,05	—
83	13,029	1 ,945	0,149	42,76	—
84	24,282	3 ,52	0,145	41,61	296,5

III. Alcoli

Alcool etilico — P. m. = 46.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
85	0,310	0°,27	0,871	40,06	49,3
86	1,231	0 ,77	0,625	28,75	68,8
87	2,496	1 ,155	0,623	28,66	—
88	4,022	1 ,47	0,365	16,76	—
89	7,772	1 ,99	0,256	11,77	—
90	15.715	2 ,73	0,173	7,96	248,5
91	26,503	3 ,395	0,128	5,85	335,9
		Alcool isobutilico — P. m. = 74.			
92	0,364	0°,21	0,577	42,70	78,9
93	1,001	0 ,525	0,524	38,78	—
94	2,317	0 ,98	0,426	31,52	—
95	4,523	1 ,465	0,324	23,98	—
96	11,038	2 ,445	0,221	16,35	—
97	23,395	3 ,67	0,156	11,51	275,6
		Trimetilcarbinol — P. m. = 74			
98	0,449	0°,24	0,534	39,52	80,5
99	1,455	0 ,705	0,484	35,82	—
100	3,092	1 ,21	0,391	28,93	—
101	4,127	1 ,45	0,351	25,97	—
102	6,385	1 ,91	0,299	22,13	—
103	9,463	2 ,47	0,261	19,31	—
104	14,631	3 ,22	0,220	15,28	—
105	18,754	3 ,76	0,200	14,80	—
106	38,266	5 ,945	0,155	11,47	277,4

Etere dietilico della glicerina — P. m. = 148.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
107	0,471	0°,18	0,382	56,53	—
108	1,924	0 ,59	0,306	45,29	140,5
109	3,475	0 ,865	0,249	36,85	—
110	7,023	1 ,60	0,228	33,74	—
111	9,691	2 ,02	0,208	30,78	—
112	14,068	2 .71	0,192	28,42	—
113	19,052	3 ,38	0,177	26,20	—
114	26,609	4 ,33	0,163	24,02	263,8

Alcool benzoico — P. m. = 108.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
115	0,445	0°,20	0,449	48,49	—
116	2,084	0 ,79	0,383	41,36	112,2
117	3,503	1 ,02	0,291	31,43	—
118	6,811	1 ,54	0,226	24,41	—
119	10,844	1 ,985	0,183	19,76	—
120	14,187	2 ,325	0,164	17,71	—
121	18,136	2 ,66	0,147	15,88	—
122	25,912	3 ,25	0,125	13,50	360,0

IV. Acidi.

Acido acetico — P. m. = 60.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
123	0,767	0°,32	0,417	25,02	103,1
124	1,221	0 ,46	0,377	22,62	114,0
125	2,151	0 ,78	0.362	21,72	—
126	3,871	1 ,355	0,350	21,00	—
127	5,161	1 ,74	0,337	20,22	—
128	6,926	2 ,25	0,324	19,44	—
129	8,311	2 ,61	0,314	18,84	—
130	10,948	3 ,16	0,289	17,34	—
131	11,928	3 ,54	0,296	17,76	—
132	14,250	4 ,11	0,281	16,86	153,0

Acido benzoico — P. m. = 122.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
133	0,626	0°,16	0,255	31,11	168,6
134	1,242	0 ,25	0,201	24,52	213,9
135	3,023	0 ,59	0,195	23,79	220,5
136	6,092	1 ,00	0,164	20,01	262,2

Acido stearico — P. m. = 284.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
137	1,199	0°,145	0,129	36,64	333,3
138	2,421	0 ,22	0,091	25,84	472,5

V. Fenoli.

Fenol ordinario — P. m. = 94.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
139	1,251	0°,55	0,439	41,27	97,9
140	2,765	1 ,115	0,403	37,88	—
141	4,874	1 ,745	0,358	83,65	—
142	6,813	2 ,26	0,332	81,21	—
142	9,759	2 ,865	0,293	27,54	—
143	13,117	3 ,44	0,262	24,63	—
144	19,235	4 ,245	0,221	20,77	—
145	25,094	5 ,03	0,200	18,80	215,0
146	34,051	5 ,925	0,172	16,17	250,6

Timol — P. m. = 150.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbasseam. molecolare	Peso molecolare
147	1,116	0°,34	0,304	45,60	141,1
148	2,092	0 ,615	0,294	44,10	—
149	3,151	0, 925	0,290	43,50	148,2
150	5,589	1 ,53	0,273	40,95	—
151	10,227	2 ,57	0,251	37,65	—
152	15,341	3 ,62	0,235	35,25	—
153	23,212	5 ,125	0,220	33,00	—
154	39,335	7 ,635	0,194	29,10	221,7
155	48,335	8 ,805	0,120	18,00	358,3

Salicilato metilico — P. m. = 152.

Numero d'ordine	Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbasseam. molecolare	Peso molecolare
156	0,732	0°,225	0,302	45,90	142,3
157	1,533	0 ,45	0,298	44,54	—
158	2,529	0 ,77	0,304	46,21	—
159	3,486	1 ,04	0,298	44,38	—
160	4,473	1 ,34	0,299	46,45	—
161	6,443	1 ,84	0,285	43,32	150,9
162	8,343	2 ,29	0,274	41,65	—
163	10,533	2 ,78	0,264	40,13	—
164	12,330	3 ,23	0,261	39,67	—
165	14,836	3 ,84	0,259	39,37	166,0

Basta un esame, anche superfiiciale, dei risultati che precedono per scorgere che lo xilene, come solvente nelle ricerche crioscopiche, ha un comportamento perfettamente simile a quello della benzina, quale è stato provato dalle ricerche pubblicate da uno di noi nel

1889 e confermato da quelle più recenti di K. Auwers [1]. Gl'idrocarburi, gli eteri, le anidridi ed in generale le sostanze neutre si comportano in modo normale; similmente si comportano gli alcaloidi. Gli acidi danno invece un abbassamento molecolare circa metà del normale. Gli alcooli danno un abbassamento normale o quasi in soluzioni diluite, che però diminuisce rapidamente con la concentrazione, ed i fenoli presentano, ma molto meno pronunziato, lo stesso comportamento degli alcoli.—Soltanto il tiofene e il pirrolo si comportano in modo diverso che nella benzina; perchè, mentre nella benzina danno risultati anormali come è stato provato da uno di noi per il primo [2] e da Magnanini [3] per il secondo, nello xilene si comportano affatto normalmente.

Ma questa differenza non solo non è argomento a provare una diversità nel comportamento crioscopico in generale fra benzina e xilene, ma è anzi una nuova prova della loro analogia. Ed invero le esperienze di Garelli [4] e di Garelli e Ferratini [5] hanno provato che le anomalie presentate dal tiofene, dal pirrolo e dalla piridina sono dovute alla analogia di costituzione fra queste sostanze e la benzina che si esplica nel fatto ch' esse cristallizzano insieme. E della stessa guisa che gli omologhi del pirrolo si comportano in modo diverso del pirrolo [6], è chiaro che la dimetilbenzina possa in questo caso comportarsi in modo diverso della benzina.

Ma la perfetta analogia del comportamento della benzina e del paraxilene, quali solventi nelle ricerche crioscopiche, non si svela solo nel comportamento generale delle sostanze di diversa funzione chimica, essa si manifesta nell'esame più minuto del comportamento delle singole sostanze. Ed in vero:

a) Per gli alcoli indistintamente l'abbassamento molecolare decresce rapidamente con la concentrazione. Per l'alcool etilico nella benzina si riduce ad $^1/_6$ circa (da 46,46 a 7,86) per una variazione di concentrazione da 0,3 a 23 $^0/_0$, e per lo xilene per una concentrazione da 0,3 al 26 $^0/_0$ si riduce similmente da 40,06 a 5,85.

(1) Zeits. f. phys. Chemie t. XII, p. 689.
(2) Gazz. chim. 1879, p. 666.
(3) Gazz. chim. 1889, p. 142.
(4) Gazz. chim. 1893, p. 854.
(5) Gazz. chim. 1892, p. 245 e 1898, p. 442.
(6) Magnanini, Gazz. chim. 1889, p. 141 per gli N-derivati.

Per il trimetilcarbinol, nella benzina, per una concentrazione variabile da 6,39 a 9,87 l'abbassamento molecolare si riduce da 48 a 20, e nello xilene per una concentrazione variabile da 0,45 a 9,46 si riduce da 39,5 a 19,3 cioè a presso a poco nelle stesso proporzioni. Per l' alcool benzoico da 40,82 per una concentrazione di circa 1 % si riduce, nella benzina, a 19,55 per la concentrazione di 20,69 %; e nello xilene da 41,36 per la concentrazione del 2 % si riduce a 15,88 per una concentrazione del 18 % circa.

b) Per i fenoli, nella benzina, si osserva che l' anomalia più pronunziata si manifesta nel fenol ordinario, mentre che negli omologhi l'andamento si va avvicinando sempre più al normale, ed il salicilato mètilico ha un comportamento che può dirsi affatto normale. Lo stesso avviene per lo xilene. L'abbassamento molecolare del timol nella benzina da 50 scende a 40 per una concentrazione che varia da 1,28 a 17,70 e nello xilene da 45 scende a 35 per una variazione di concentrazione a presso a poco corrispondente. Pel salicilato metilico nello xilene da 45 si riduce a 39 per una variazione di concentrazione che va da meno dell'1 % a circa il 15 %.

c) Per gli acidi nello xilene come nella benzina si ha che gli abbassamenti molecolari sono circa metà del normale in soluzioni diluite, e subiscono una diminuizione con l'aumento della concentrazione.

d) Gli alcaloidi si comportano, comparati uno ad uno, in modo perfettamente corrispondente nella benzina e nello xilene. Così l'abbassamento molecolare per l'anilina nella benzina da 46,41 va a 35,96 (concentrazione 0,88 a 10,65) e nello xilene da 43,99 a 33,76 (da 0,5 a 10,688). Per la piridina da 45 a 40 (concentrazione da 2,49 a 12,34) nella benzina, e da 40,37 a 36,97 (da 2,8 a 8,6). La tribenzilammina invece che nella benzina da 53,57 scende soltanto a 51,67 (concentrazione da 1,29 a 14) nello xilene passa corrispondentemente da 42,48 a 41,65 (1,31 a 24,28 %).

La perfetta analogia fra questi comportamenti si scorge ancor meglio dallo esame delle curve.

In quanto al numero da scegliersi come costante dell' abbassamento molecolare nel paraxilene, abbiamo già detto in principio che dalla formola di van't Hoff si calcola 42,5 per uno xilene fusibile a 16°.

Dalle esperienze fatte si deduce un numero un poco superiore. È chiaro che il numero sperimentale non può dedursi dal comportamento degli alcoli, dei fenoli e degli acidi, e che anche per le sostanze che si comportano in modo normale bisogna scegliere le esperienze più appropriate per dedurre la media, cioè quelle iu cui l'abbassamento termometrico non è inferiore di 0°,5, nè maggiore di 2°. Onde si ha :

			Media
Benzina	Esp. 2, 3 e 45	(0°, 6- 2,04)	43,37
Naftalina	„ 11 e 12	(0 , 8-2-13)	43,96
Difenile	„ 16 e 17	(0 ,53- 1,26)	44,27
Ossalato etilico	„ 23 a 27	(0 ,49- 2,07)	42,66
Tiofene	„ 42 a 44	(0 ,74- 1,84)	43,93
Anilina	„ 48 a 51	(0 , 8- 1,91)	41,80
Tribenzilammina	„ 82 a 84	(0 ,68- 1,915)	43,43
		Media generale	43,34

Come si vede la differenza fra l'abbassamento molecolare calcolato e quello fornito dalle esperienze è molto piccola, e minore a quella che è stata trovata in altri casi. Noi crediamo che per il paraxilene possa scegliersi il numero 43, ed è in base a questo numero che abbiamo calcolato i pesi molecolari segnati nelle tavole.

Roma. Istituto Chimico.

Sul massimo abbassamento nella temperatura di congelamento dei miscugli;

di E. PATERNÒ e C. MONTEMARTINI.

(*Giunta il 15 giugno 1894*).

Dopo la classica scoperta di Raoult, le ricerche crioscopiche hanno avuto uno sviluppo grandissimo, e si è raccolto in meno di un decennio un materiale sperimentale molto considerevole; ma nessuno che noi sappiamo ha finora studiato l'andamento del punto di con-

gelamento del miscuglio, in tutte le proporzioni, di due liquidi solidificabili.

Tutti gli studii fatti sono stati rivolti a raccogliere dei dati por la determinazione dei pesi molecolari, e siccome l'esperienza ha provato che per soluzioni o molto diluite o molto concentrato, i risultati che si ottengono non possono più servire a questo scopo, così le ricerche sono state limitate allo studio dei miscugli nei quali la sostanza che la fa da solvente è sempre in rapporto molto maggiore di quella di cui si studia la soluzione.

E pure lo studio completo delle variazioni del punto di congelamento del miscuglio di due liquidi in ogni proporzione non è privo d'interesse. E noi lo abbiamo intrapreso nella speranza di trovare in esso qualche nuovo criterio per riconoscere la diversa complessità delle molecole polimerizzate dei liquidi. — Ed invero se, come fu osservato per il primo da Raoult, il fatto che gli acidi nella benzina danno un abbassamento molecolare metà del normale può spiegarsi con la condensazione due a duo delle molecole disciolte ([1]) e se il comportamento degli alcoli è prova che essi sono formati da molecole molto complesse ([2]), ne viene come legittima conseguenza che nel fenomeno dell'abbassamento del punto di congelamento di un liquido che tiene disciolta una data sostanza, non solo il peso molecolare relativo delle due sostanze, ma anche la natura dei complessi molecolari che le costituiscono debbono avere una influenza.

Quando ad una sostanza presa come solvente, p. es. l'acido acetico fusibile a 17°, si aggiunge gradatamente dell'acqua, si avrà un abbassamento nel punto di congelamento che sarà tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di acqua aggiunta; però ciò ha un limite, e deve sempre esistere un punto nel quale il fenomeno s'inverte; cioè deve esistere un punto nel quale aggiungendo di nuovo acqua si avrà un innalzamento di temperatura, il quale innalzamento conseguirà il suo massimo quaudo riducendosi trascurabile la quantità di acido acetico relativamente all'acqua aggiunta, il punto di congelamento già disceso al disotto di 0°, salirà fino a 0°, temperatura di congelamento dell'acqua pura.

([1]) Chrioscopie, p. 39.

([2]) Paternò, Gazz. chim. t. XIX; Paternò e Montemartini, Gazz. chim. t. XXIV.

Similmente partendo dall'acqua (fus. a 0°) per aggiunte successive di acido acetico si avrà un punto di congelamento del miscuglio sempre più basso; ma verrà un momento in cui l'abbassamento cesserà e comincerà invece un innalzamento, che si fermerà alla sua volta per un miscuglio in cui l'acqua è in proporzione infinitamente piccola rispetto all'acido acetico, e ciò avverrà alla temperatura di 17° che è quella di congelamento dell'acido puro. Naturalmente le due serie di esperienze si confondono nel risultato in una sola. Inoltre nel punto di congelamento di due liquidi, ambedue solidificabili deve, per un dato miscuglio almeno, ottenersi lo stesso punto di congelamento del liquido che ha la temperatura di fusione più bassa, cosicchè nel caso del miscuglio di acqua e di acido acetico deve rinvenirsi una proporzione tale il cui punto di congelamento del miscuglio, sia situato a 0°.

È possibile calcolare a priori, dalla conoscenza delle proprietà di due liquidi, in quale proporzione devono essere mischiati per ottenere il massimo abbassamento nel punto di congelamento? In altri termini: A quale grado di concentrazione avviene l'invertimento del fenomeno di abbassamento del punto di congelamento per l'aggiunta di nuova sostanza?

I fenomeni crioscopici sono fenomeni molecolari. Una molecola di una data sostanza sciolta in 100 di un solvente produce un abbassamento costante (0°,62); due molecole il doppio e così proporzionalmente. Sappiamo inoltre che perchè questi fenomeni procedono regolarmente è necessario che all'atto del congelamento si separi il solvente senza punto sostanza disciolta.

Ora è chiaro, sempre parlando in linea completamente generale e facendo astrazione di tutte le cause disturbatrici che non sono poche, che se a 100 mol. di una sostanza, presa come solvente, si andrà mano mano aggiungendo un'altra sostanza l'estremo limite di abbassamento nel punto di congelamento potrà spingere, nel caso più favorevole, sino a quando si saranno aggiunto 100 mol. di quest'altra sostanza; ma sorpassato questo limite, sarà la seconda sostanza che nel miscuglio assumerà le funzioni di solvente, ed allora il fenomeno dovrà invertirsi; si sarà conseguito allora il massimo di abbassamento, e comincerà il punto di congelamento ad innalzarsi.

Questo ragionamento è invece assai grossolano, poichè, fra le

molte cause disturbative del fenomeno, vi è, per dirne una, anche quella che nei miscugli in proporzioni vicine alle equimolecolari, il fatto della congelazione muta notevolmente la concentrazione. Ma per quanto grossolane, queste considerazioni possono servire a farsi un'idea approssimativa dell'andamento del fenomeno.

Da quanto precede segue come probabile che studiando l'andamento del punto del congelamento di parecchi liquidi due a due, deve nel fenomeno osservarsi un andamento in certo modo conforme pei liquidi che hanno la stessa complessità molecolare, mentrechè nel miscuglio di due liquidi che hanno diversa complessità molecolare questa causa speciale, oltre alle altre generali, deve esercitare una influenza.

Noi abbiamo, come inizio di una serie di ricerche su questo argomento, studiato i miscugli di paraxilene con benzina, acido acetico, fenolo e trimetilcarbinolo, e di trimetilcarbinolo e fenolo. Abbiamo pure fatto degli studî col paraxilene ed il timol, e col trimetilcarbinolo e l'acido acetico, ma per ora siamo in grado di occuparci dei primi soltanto.

I. *Paraxilene e benzina.*

Punto di congelamento del p-xilene . . . . 13°,18

" " della benzina. . . . . 5°,17

Composizione centesimale del miscuglio $C_6H_6+C_8H_{10}$ { xilene 57,61 ; benzina 42,39 }

Numero d'ordine	Benzina in 100 parti	Paraxilol in 100 parti	Temperatura di congelamento
1	0,488	99,512	12°,915
2	1,044	98,956	12 ,58
3	1,779	98,221	12 ,17
4	2,860	97,140	11 ,54
5	3,575	96,426	11 ,14
6	4.369	95,631	10 ,71

Numero d'ordine	Benzina in 100 parti	Paraxilol in 100 parti	Temperatura di congelamonto
7	5,147	94,853	10°,30
8	5,794	94,206	9 ,915
9	6,505	93,495	9 ,535
10	7,652	92,348	8 ,845
11	8,699	91,301	8 ,275
12	9,718	90,282	7 ,665
13	10,789	89,211	7 ,045
14	11,524	88,476	6 ,615
15	12,379	87,621	6 ,155
16	13,381	86,619	5 ,55
17	14,409	85,591	4 ,915
18	15,264	84,736	4 ,535
19	16,209	83,791	3 ,935
20	17,029	82,971	3 ,465
—	—	—	—
21	25,657	74,343	— 1 ,89
22	27,123	72,877	— 3 ,04
23	28,723	71,277	— 3 ,76
24	30,441	69,559	— 4 ,82
25	32,294	67,706	— 6 ,10
26	34,132	65,868	— 7 ,22
—	—	—	—
27	40,456	59,544	—11 ,65
28	43,313	56,687	—13 ,57
29	46,032	53,968	—15 ,11
30	48,466	51,534	—16 ,98
31	53,794	46,206	— ?
—	—	—	—

Numero d'ordine	Benzina in 100 parti	Paraxilol in 100 parti	Temperatura di congelamento
32	56,756	43,244	— ?
33	61,654	38,346	—17°,44
34	63,841	36,159	—15 ,945
35	65,483	34,517	—14 ,78
36	68,864	31,136	—12 ,52
—	—	—	—
37	76,096	23,904	— 7 ,80
38	77,646	22,354	— 6 ,89
39	79,644	20,356	— 6 ,89
40	82,077	17,923	— 4 ,19
41	85,525	14,475	— 2 ,30
42	88,674	11,326	— 0 ,81
43	90,726	9,274	+ 0 ,32

Dobbiamo notare che queste esperienze, come tutte le altre seguenti, sono state fatte col metodo di Beckmann, cioè preparando prima un miscuglio di xilene e benzina in proporzioni determinate e poi aggiugendo gradatamente l'uno o l'altro dei due liquidi per mezzo della nota pipetta. Queste esperienze furono inoltre fatte in più riprese; in quelle dal n. 1 al n. 20 si partì da xilene a cui si aggiunse benzina, in quelle dal n. 21 e al n. 26, e dal n. 27 al n. 31 si partì da miscugli nelle proporzioni indicate dai n. 21 e 27 e si andò aumentando le proporzioni di benzina. Invece nelle altre dal n. 32 al n. 43 si partì dal n. 43 al 37 da benzina, e dal n. 36 al 32 da un miscuglio di xilene e benzina nelle proporzioni del n. 36, e si andò aumentando la proporzione dello xilene.

Dobbiamo in secondo luogo osservare che, per quanto concerne il miscuglio di xilene e benzina, il massimo di abbassamento è evidentemente compreso in miscugli che contengono in 100 parti più di 38,346 e meno di 51,536 di xilene; però il punto di congelamento di tali miscugli che deve essere al di sotto di —17°,44 non

potemmo determinarlo perchè col nostro termometro non poteva leggersi una temperatura più bassa.

Dobbiamo pure notare che non ci è stato possibile determinare il punto di congelamento di miscugli contenenti meno del 9,274 % di xilene, perchè in tre esperienze che abbiamo fatto con miscugli contenenti

Paraxilene	Benzina
1,096	98,904
2,446	97,554
3,465	96,535

cominciò subito, appena la temperatura discese al p. di cong. della benzina, la cristallizzazione della sostanza. Questo fatto merita di essere attentamente studiato, tanto più che per soluzioni più concentrate di xilene in benzina il fenomeno procede abbastanza regolarmente.

Infatti dalle esperienze 40, 41, 42, 43 si calcola:

Concentrazione	Abbass. term.	Coefficiente	Abbass. mol.
10,22	4°,85	0,415	—
12,77	5 ,98	0,469	—
16,93	7 ,47	0,441	—
21,83	9 ,36	0,429	—
	Media	0,438	46,43

II. *Paraxile ed acido acetico.*

Punto di congelamento dello xilene . . . . **13°,18**
" " dell'acido acetico . . . . **15°,29**

Composizione centesimale del miscuglio $C_2H_4O_2 + C_8H_{10}$ { Xilene . . . . . . **63,86** ; Acido acetico. . . **36,14** }

Id. del miscuglio $C_8H_{10} + 2C_2H_4O_2$ { Xilene . . . . . . **46,07** ; Acido acetico, . . **53,93** }

Numero d'ordine	Paraxile	Acido acetico	Punto di congelamento
44	0,879	99,221	14°,92
45	1,940	98,060	14 ,555
46	3,306	96,694	14 ,095
47	4,676	95,324	13 ,63
48	6,122	93,878	18 ,17
49	7,810	92,190	12 ,65
50	10,000	90,000	12 ,01
51	11,783	88,267	11 ,50
52	15,017	84,983	10 ,65
53	17,490	82,510	9 ,96
—	—	—	—
54	19,957	80,043	9 ,255
55	22,391	77,609	8 ,69
56	24,874	75,126	8 ,025
57	27,558	72,442	7 ,475
58	30,230	69,770	6 ,845
59	32,994	67,006	6,165
60	35,483	64,517	5 ,55
61	36,725	63,275	5 ,315
62	38,476	61,524	4 ,825
63	40,242	,59,758	4 ,380
64	42,531	57,469	3 ,815
65	44,937	55,063	2 ,925
66	47,442	52,558	2 ,475
67	48,918	51,082	1 ,865
68	50,799	49,201	1 ,135
69	51,055	48,945	0 ,71
70	52,400	47,600	0 ,31

Numero d'ordine	Paraxile	Acido acetico	Punto di congelamento
71	52,809	47,191	0°,54
72	53,304	46,696	0 ,535
73	53,845	46,155	0 ,55
74	54,341	45,659	0 ,545
75	54,995	45,005	0 ,50
76	55,736	44,264	0 ,505
77	56,368	43,632	0 ,69
78	57,010	42,990	0 ,89
79	57,690	42,310	1 ,075
80	58,479	41,521	1 ,28
81	59,236	40,764	1 ,915
82	60,474	39,526	2 ,285
83	62,354	37,646	2 ,77
84	64,506	35,494	3 ,29
85	66,919	33,081	3 ,885
86	68,958	31,042	4 ,40
87	70,778	29,222	4 ,86
88	72,878	27,122	5 ,38
89	75,006	24,994	5 ,925
90	77,016	22,984	6 ,405
91	79,081	20,919	6 ,965
92	87,527	12,473	9 ,07
93	90,132	9,868	10 ,02
94	92,327	7,673	10 ,57
95	93,523	6,477	10 ,93
96	95,092	4,908	11 ,44
97	97,894	2,106	12 ,40
98	98,794	1,206	12 ,72
99	99,239	0,761	12 ,86

III. *Paraxilol e fenol.*

Punto di congelamento del paraxilol. 13°,18

" " del fenol . 37°,02

Composizione centesimale del miscuglio $C_6H_6O+C_8H_{10}$ {Fenol 47, Xilene 53}

Id. Id. del miscuglio $2C_6H_6O+C_8H_{10}$ {Fenol 64,01, Xilene 35,99}

Numero d'ordine	Fenol	Paraxilol	Ponto di congelamento
100	1,235	98,765	12°,63
101	2,690	97,310	12 ,065
102	4,648	95,352	11 ,435
103	6,379	93,621	10 ,92
104	8,891	91,109	10 ,315
105	11,596	88,404	9 ,74
106	16,169	83,831	8 ,935
107	20,060	79,940	8 ,15
108	24,823	75,177	7 ,255
109	31,008	68,992	6 ,255
110	35,158	64,842	5 ,425
111	39,457	60,543	3 ,995
112	43,510	56.490	5 ,985
113	44,615	55,385	6 ,59
114	45,542	54,458	6 ,745
115	48,732	51,268	8 ,605
116	51,089	48,911	10 ,005
117	54,137	45,863	11 ,52
118	56,724	43,276	12 ,79
119	59,288	40,712	14 ,07
120	61,520	38,480	15 ,30

Numero d'ordine	Fenol	Paraxilol	Punto di congelamento
121	69,222	30,778	18°,91
122	71,597	28,597	20 ,07
123	79,773	20,227	24 ,82
124	89,452	10,548	30 ,37
125	94,164	5,836	33 ,32
126	98,145	1,855	35 ,82

IV. *Paraxilol e trimetilcarbinol.*

Punto di congelamento del xilol . . . . 13°,18

" " del trimetilcarbinol . . . . . 18°,79

Composizione del miscuglio $C_4H_{10}O+C_8H_{10}$ { Trimetilcarbinol 42,53; Xilol 57,47

id. id. $2C_4H_{10}O+C_8H_{10}$ { Trimetilcarbinol 58,26; Xilol 41,74

id. id. $3C_4H_{10}O+C_8H_{10}$ { Trimetilcarbinol 67,68; Xilol 32,32

Numero d'ordine	Xilol	Trimetil-carbinol	Punto di congelamento
127	1,710	98,290	17°,35
128	3,828	96,172	15 ,74
129	7,975	92,025	12 ,66
130	12,059	87,941	9 ,88
131	16,030	83,970	7 ,175
132	22,230	77,770	4 ,205
133	28,513	71,487	+0 ,415
134	32,008	67,992	—0 ,61
135	35,539	64,461	—1 ,80

Numero d'ordine	Xilol	Trimetil-carbinol	Punto di congelamento
136	40,091	59,909	—0°,97
137	42,817	57,683	—0 ,23
138	45,330	54,670	+0 ,42
139	46,261	53,739	1 ,10
140	48,350	51,650	1 ,74
141	54,797	45,203	3 ,875
142	59,012	40,988	4 ,38
143	62,662	37,338	5 ,36
144	67,366	32,634	6 ,265
145	73,324	26,676	7 ,235
146	80,578	19,422	8 ,755
147	84,207	15,793	9 ,420
148	87,236	12,764	9 ,96
149	91,355	8,645	10 ,71
150	93,998	6,002	11 ,27
151	96,036	3,964	11 ,73
152	97,001	2,999	11 ,97
153	98,566	1,434	12 ,475
154	99,553	0,447	12 ,94

V. *Trimetilcarbinol e fenol.*

Punto di congelamento del trimetilcarbinol 18,79

" " del fenol 37,07

Composizione centesimale del miscuglio.

4 mol. di trimetilcarbinol	77,90
1 " di fenol	22,10
6 mol. di trimetilcarbinol	84,10
1 " di fenol	15,90
1 mol. di trimetilcarbinol	22,69
3 " di fenol	77,31

Numero d'ordine	Fenolo	Trimetil-carbinol	Punto di congelamento
155	1,224	98,776	17°,68
156	3,054	96,946	15 ,89
157	6,303	93,697	12 ,44
158	9,794	90,206	8 ,76
159	12,366	87,634	5 ,425
160	15,003	84,997	3 ,235
161	16,054	83,946	3 ,555
162	17,438	82,562	5 ,710
163	18,317	81,683	6 ,465
164	19,197	80,803	7 ,785
165	20,110	79,890	8 ,735
166	20,942	79,058	9 ,415
167	23,413	76,587	12 ,085
168	25,326	74,674	13 ,49
169	27,112	72,888	14 ,87
170	28,948	71,052	16 ,15
171	30,354	69,646	16 ,62
172	33,085	66,915	17 ,74
—	—	—	—
173	78,995	21,005	3 ,89
174	80,943	19,057	6 ,075
175	82,457	17,543	9 ,08
176	84,196	15,804	14 ,45
177	88,761	11,239	21 ,77
178	91,827	8,173	26 ,85
179	97,135	2,885	33 ,905
180	99,030	0,970	36 ,03

Le esperienze dal numero 155 al 172 furono fatte aggiungendo successivamente del fenol al trimetilcarbinol; quelle dal n. 173 al n. 180 furono fatte invece aggiungendo il trimetilcarbinol al fenol. In queste esperienze si osserva una forte lacuna fra i n. 172 e 173, i quali rappresentano miscugli di concentrazione molto diversa; ma i tentativi fatti con miscugli di composizione intermedia non ci diedero buoni risultati. Quello però che risulta certamente e che è degno di tutta nota, si è che nei miscugli di fenol e trimetilcarbinol si presentano due massimi di depressione nel punto di congelamento. Questo strano comportamento è, senza dubbio, legato al fatto che si tratta di due liquidi ambedue a molecole complesse, dei quali secondo le concentrazioni si disgrega or l'uno or l'altro. Nella esperienza n. 160 il trimetilcarbinol è allo stato di polimerizzazione, mentre le molecole complesse del fenol sono disgregate pel fatto della diluizione. Nella esperienza invece n. 173 avviene l'inverso, il fenol è polimerizzato ed il trimetilcarbinol ha le molecole disgregate; però non possiamo affermare che la temperatura di 3°,89 rappresenti la massima depressione perchè, come abbiamo detto, vi è in queste esperienze una lacuna.

Ed ora poche parole di conclusione.

Le esperienze di cui abbiamo reso conto in questa nota non possono considerarsi come definitive, dapoichè è necessario ripeterle con prodotti di assoluta purezza; inoltre esse devono essere estese a molte altre sostanze. Noi stiamo ora preparando il materiale a questo scopo e ci proponiamo di studiare parallelamente ai punti di congelazione i fenomeni termici per i miscugli in varie proporzioni.

Intanto però, a noi sembra, che le esperienze preliminari fatte confermino le nostre previsioni. Per il xilene e la benzina il massimo abbassamento nel punto di congelamento si ha per miscugli che hanno una composizione se non molto prossima a quella di una molecola dell' uno ad una molecola dell' altro, certo tale che non permette di supporre miscugli di molto diversi.

Nel caso dell'acido acetico e dello xilene l'abbassamento massimo (Esp. n. 70) corrisponde molto prossimamente ad un miscuglio di 1 mol. di xilene e 2 mol. di acido acetico.

Nel caso dello xilene e fenol (Esp. 111) il massimo abbassamento

corrisponde similmente ad un miscuglio dì composizione assai vicina ad 1 mol. di xilene per 2 di fenol.

Per il trimetilcarbinol ed il paraxilene (Esp. n. 135) si tratterebbe di un miscuglio di 1 mol. di xilene con 3 di trimetilcarbinol.

Finalmente pel trimetilcarbinol ed il fenol le esperienze 160 e 172 sono relative a miscugli il primo di 6 mol. di trimetilcarbinol e 1 di fenol che hà la composizione:

Fenol	15,90
Trimetilcarbinol	84,10

il secondo di 3 mol. di fenol per una sola di trimetilcarbinol, che deve contenere

Trimetilcarbinol	22,69
Fenol	77,31

Ora confrontando questi risultati con tutto quanto è noto sulla complessità molecolare dei liquidi non può disconoscersi che esperienze estese e precise nell'indirizzo da noi proposto, serviranno a gettar molta luce sull'importante problema.

Nuova sintesi del triazolo e dei suoi derivati;

I. Comunicazione di GUIDO PELLIZZARI.

(Giunta il 9 luglio 1894).

Dopo le ricerche di Bladin sulla dicianfenilidrazina [1] che condussero alla scoperta dei composti triazolici e dopo gli studii di Andreocci sui derivati del pirrodiazolo [2] che portarono un largo contributo alla conoscenza di questa serie di sostanze, pochi altri lavori furono fatti su questo argomento. Soltanto nell'ultimo anno Bamberger e Guyter [3], Widman [4], E. Fischer e F. Müller [5]

[1] Ber. 1885, pag. 1549 e 2907; 1886, pag. 2598 e seguenti annate.
[2] Ricerche eseguite nell'Istituto chimico di Roma nell'anno 1891-1892.
[3] Ber. 1893, p. 2385.
[4] Ber. 1893, p. 2612.
[5] Ber. 1894, p. 185.

ottennero con nuove reazioni dei composti triazolici. Io [1] ho ottenuto i guanazoli e, in collaborazione col dottor Cuneo [2], l'urazolo, sostanze che devono considerarsi come derivati del triazolo. Fra tutte le reazioni studiate nessuna ha però fin qui condotto direttamente alla sintesi del triazolo o dei suoi derivati alchilici e se alcuni di essi furono preparati non fu che in seguito a molteplici reazioni sopra i prodotti ottenuti coi diversi citati procedimenti.

Un metodo diretto di sintesi del triazolo e dei suoi derivati e nello stesso tempo facile e speditivo, è dato dalla reazione che espongo in questa nota e che consiste nell' azioue delle idrazidi sopra le amidi

$$RCO\,.\,NH\,.\,NHR + NH_2\,.\,COR = 2H_2O + C_2N_3R_3$$

Per ora non l' ho applicato che alla sintesi del *triazolo* e del *1-fenil-triazolo*, ma questi due esempi mi sembrano sufficienti per prevedere la estensione del metodo e per discutere il modo col quale la reazione si compie.

Il triazolo si ottiene per azione della monoformilidrazide sulla formamide

$$HCO\,.\,NH\,.\,NH_2 + NH_2\,.\,COH = 2H_2O + C_2N_3H_3$$

e il feniltriazolo per l'aziono della formilfenilidrazina sulla formamide

$$HCO\,.\,NH\,.\,NHC_6H_5 + NH_2\,.\,COH = 2H_2O + C_2N_3H_2\,.\,C_6H_5$$

La formazione del triazolo in questa reazione può essere interpretata secondo i due seguenti schemi :

$$\begin{array}{ccccc} & & NH & & \\ & / & & \backslash & \\ N\,\boxed{H_2} & & & & CH\,\boxed{O} \\ | & & & & | \\ HC\,\boxed{O} & & & & N\,\boxed{H_2} \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{ccccc} & & NH & & \\ & / & & \backslash & \\ N & & & & CH \\ \| & & & & \| \\ HC & & — & & N \end{array}$$

([1]) Gazz. chim. ital. 1891, p. 141 e 1894, fasc. VI.

([2]) Annali di chim. e farmacologia 1894, fascicolo di maggio.

oppure

$$\begin{array}{l} HN\,H \\ / \\ N\,H \quad\quad CH\,O \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ HC\,O \quad H\,N\,H \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} NH \\ / \quad \backslash \\ N \quad CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH - N \end{array}$$

La formazione dei C derivati, che spero si otterranno colle idrazidi e le amidi derivanti dagli omologhi dell' acido formico, non potrebbe servire a risolvere la questione, ma quella degli N derivati per mezzo delle idrazine primarie, può subito far conoscere quale è l'andamento della reazione.

Infatti le idrazine primarie, ad esempio la fenilidrazina, danno due specie di derivati coi radicali acidi

$RCO . NH . NHC_6H_5$ — idrazidi simmetriche

$NH_2 . N(C_6H_5)COR$ — idrazidi dissimmetriche

Le prime che sono quelle ordinarie e che si ottengono cogli stessi metodi coi quali si formano le anilidi, possono reagire soltanto nel modo indicato nel secondo schema, mentre le dissimmetriche, che si ottengono dai cloruri dei radicali acidi sopra la sodiofenilidrazina, potrebbero solo reagire secondo il primo schema. La formazione quindi del 1-fenil-triazolo colla formilfenilidrazina ordinaria non può interpretrarsi che in questo modo:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\,H \\ / \\ N\,H \quad\quad CH\,O \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ HC\,O \quad H\,N\,H \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} C_6H_5N \\ / \quad \backslash \\ N \quad CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH - N \end{array}$$

e perciò la reazione generale viene espressa così:

$$\begin{array}{l} RN\,H \\ / \\ N\,H \quad\quad CR\,O \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ RC\,O \quad H\,N\,H \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} RN \\ / \quad \backslash \\ N \quad CR \\ \| \quad\quad \| \\ RC - N \end{array}$$

Se poi per le amidi e per le idrazidi si vuole ammettere che

possano agire anche secondo la forma tautomera ossidrilica allora la reazione potrà esprimersi così:

```
RN H                                   RN
 /                                    /  \
N           RC OH                    N    CR
||          ||     = 2H2O +          ||   ||
RC— OH H    N                        RC———N
```

Azione della formilidrazide sulla formamide.

Il Prof. Curtius [1], riassumendo diversi lavori eseguiti dai suoi allievi sopra l'idrazina, accenna onde alla formazione monoacidilidrazidi per azione delle amidi, dei cloruri dei radicali o degli eteri salini sopra l' idrato di idrazina. La monoformilidrazide fu preparata dal signor Schöfer e fonde a 54^0. In seguito a queste brevi indicazioni ho prepaparato la monoformilidrazide che mi occorreva aggiungendo all'idrato d'idrazina la quantità calcolata di etere formico a piccole porzioni ed evitando il riscaldamento.

Lasciata la miscela in riposo per un giorno fu poi concentrata nel vuoto sull'acido solforico. Si ebbe così il prodotto in cristalli bianchi fusibili a 54^0 e per meglio assicurarmi che veramente era monoformilidrazide fu fatto il seguente dosamento d'azoto.

Gr. 0,1006 di sostanza fornirono 40,1 cc. d'azoto a 21^0 e 760 mm. corrispondenti a gr. 0,0467 di azoto.

	trovato %	calcolato per $HCONH \cdot NH_2$
N=	46,69	46,60

Quantità equimolecolari di formilidrazide e formamide poste in un palloncino a distillazione frazionata furono scaldate a bagno di rena. A leggero calore la sostanza solida si scioglie completamente e si ottiene un liquido omogeneo leggermente paglierino. Ben presto comincia a reagire e si ha sviluppo di vapor d'acqua e di ammoniaca. Non aumentando la temperatura la reazione procede regolarmente e il termometro immerso nei vapori si mantiene verso 100^0. Dopo una mezz'ora circa si aumenta la temperatura e la

[1] Ber. 1893, p. 403.

distillazione si compie mentre il termometro segna temperature più elevate ed arriva a 260°. Allora si raccoglie separatamente, il triazolo quasi puro che distilla e bisogna anzi riscaldare il tubetto del matraccio altrimenti solidificandosi l' ostruisce e si va incontro ad una rottura. Per ovviare a ciò si può fare la reazione in una stortina ma allora le indicazioni del termometro non sono così giuste come con un palloncino.

Durante la distillazione il liquido bollente acquista una tinta sempre più scura e alla fine si separa un po' di sostanza solida color marrone che rimane nel matraccio e produce qualche sussulto. Il liquido che distilla avanti 260° ha dapprima reazione alcalina per l' ammoniaca che si forma, poi acquista reazione acida probabilmente per un po' di acido formico, e quindi nuovamente ritorna alcalina per nuova quantità d'ammoniaca, contiene anche una certa quantità di triazolo che si può in parte ricuperare con una seconda distillazione. Da 15 gr. di formilidrazide ottenni gr. 8,7 di triazolo che corrisponde al 50 $^0/_0$ della quantità teoretica. Esso è quasi puro e purissimo si ottiene per sublimazione. Così l'ebbi in lunghi aghi bianchi fus. a 120-121°. La sua identificazione risulta dal punto di fusione, dal punto di ebullizione, dalla proprietà di sublimarsi a bassa temperatura, dalla grande solubilità nell' acqua e nell'alcool da cui però cristallizza in lunghi aghi : anche dall'acqua si può ottenere in grossi prismi lunghi circa un centimetro. La soluzione acquosa dà i noti precipitati col nitrato d' argento, col cloruro mercurico e col solfato di rame.

Gr. 0,930 di sostanza dettero 49,4 cc. d'azoto a 20°,5 e 750 mm. corrispondenti a gr. 0,0568 d'azoto.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_2N_3H_3$
N=	61,07	60,87

In questa azione della formilidrazide sulla formamide avvengono certamente delle reazioni secondarie e a ciò è dovuta la produzione di ammoniaca che si nota fin dapprincipio della reazione. Già per loro stesse queste due sostanze scaldate si decompongono, ma è ancora probabile che possono reagire in un altro senso e cioè dare diformilidrazide eliminando appunto ammoniaca. Ho tralasciato di fare delle ricerche in proposito per non entrare nel campo di studio del prof. Curtius e dei suoi allievi. Benchè il rendimento ottenuto

sia molto soddisfacente ho speranza che possa aumentare modificando le condizioni dello esperimento. Stabilita così la reazione si intende come si ottenga del triazolo anche partendo da altre sostanze che reagendo fra loro si trasformino in formilidrazide e formamide. Così ad esempio l'ho ottenuto con idrato o col monocloridrato di idrazina e formamide (2 mol.) oppure col formiato ammonico (2 mol.). Si ottiene anche col monocloridrato di idrazina (1 mol.), cloruro ammonico (1 mol.) e formiato sodico (2 mol.). Però in tali modi le reazioni secondarie hanno un più ampio sviluppo e quindi il rendimento di triazolo è minore.

Azione della formilfenilidrazide sulla formamide.

La formilfenilidrazide fu ottenuta la prima volta da me per azione della fenilidrazina sulla formamide ([1]), ma dovendone preparare una certa quantità ho preferito di fare agire l'etere formico sulla fenilidrazina, giacchè si ha subito un prodotto puro ben cristallizzato fusibile a 145°.

Per la preparazione del feniltriazolo è utile prendere un eccesso di formamide, giacchè poi si separa facilmente e il rendimento del prodotto è maggiore che colle quantità calcolate.

Parti eguali di formilfenilidrazide e formamide furono scaldate a bagno di rena in un palloncino a distillazione frazionata. A leggero calore si forma un liquido omogeneo un po' colorato in rossastro che presto entra in reazione sviluppando vapor d'acqua e ammoniaca. Si lascia compiere la reazione in modo che essa non sia troppo vivace ed il termometro immerso nel vapore si mantiene così a 100° per circa mezz'ora, poi si aumenta la temperatura e si completa la distillazione, mentre nel palloncino non rimane che un po' di materia pastosa e scura. Benchè si possa subito separare fra 260 e 270° una gran parte di feniltriazolo ho trovato più conveniente non tener conto delle varie porzioni che distillano alle diverse temperature, ma raccogliere invece tutto insieme il distillato e quindi in un imbuto a rubinetto sbatterlo con acqua ed etere. Si separa il liquido acquoso che contiene ammoniaca, formiato ammonico e formamide e nell'etere rimane il feniltriazolo e un

([1]) Gazz. chim. ital. 1886, pag. 200.

po' d'anilina. Si dissecca la soluzione eterea con qualche pezzetto di cloruro di calcio e quindi si distilla in un palloncino a distillazione frazionata.

Dopo che l'etere è passato il termometro si arresta per un po' di tempo fra 180-190° ed allora distilla l'anilina quindi sale a 266° circa ed allora passa il feniltriazolo puro che dopo poco si rapprende in una massa cristallina. La porzione che distilla avanti 266° si rettifica un'altra volta e così si ricava un altro poco di prodotto. Da 20 grammi di formilfenilidrazina ottenni 14 gr. di feniltriazolo ossia circa il 70 per %. Una certa quantità di feniltriazolo però passa sempre coi vapori di anilina e quindi il rendimento è certamente superiore a quello surriferito.

Il feniltriazolo ottenuto mostra tutte le caratteristiche descritte dall'Andreocci. Fonde a 47°, distilla col vapor d'acqua, è solubilissimo nei comuni solventi fuori che nell'acqua. Sciolto nell'acido cloridrico dà col cloruro di platino un cloroplatinato che ha le proprietà già conosciute.

Cloroplatinato di feniltriazolo, $(C_8H_7N_3HCl)_2PtCl_4$ cristallizzato dall'acido cloridrico concentrato e fumante si ottenne in aghi color rosso-arancio contenente due molecole di acqua di cristallizzazione che perde a 100°. Tenuto a 180° fino a peso costante si trasforma in una polvere gialla e la perdita di peso corrisponde a 2 molecole di acido cloridrico.

Gr. 0,5319 di cloroplatinato seccato all'aria persero a 100° gr. 0,0259 di acqua e a 180 la perdita di peso fu di gr. 0,0787. Calcinato dette gr. 0,1400 di platino.

	trovato %	calcolato per $(C_8H_7N_3HCl)_2PtCl_4 , 2H_2O$.
$2H_2O=$	4,86	4,90
$2H_2O+2HCl=$	14,79	14,80
$Pt=$	27,66	27,85

Questo cloroplatinato bollito per poco tempo coll'acqua come già descrisse l'Andreocci si trasforma in una polvere gialla voluminosa insolubile, la quale corrisponde alla formula $(C_8H_7N_3)_2PtCl_4$ e nel liquido acquoso fu riscontrato l'acido cloridrico col nitrato d'argento.

Gr. 0,3064 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,095 di platino.

	trovato %	calcolato per $(C_8H_7N_3)_2PtCl_4$
Pt=	31,00	31,07

Intendo proseguire lo studio dell'azione delle idrazidi sulle amidi onde ottenere altri derivati del triazolo ed ho anche intraprese delle reazioni fra le idrazidi per ottenere in un modo analogo dei composti tetrazinici.

Genova. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente;

memoria II di F. GARELLI e C. MONTANARI.

(*Giunta il 22 luglio 1894*).

Le nuove determinazioni crioscopiche, che comunichiamo nella presente memoria, furono, come le altre già eseguite da uno di no in questo Laboratorio, volte all'intento di ricercare se e quali relazioni sussistano fra la costituzione chimica dei corpi e la loro capacità di formare reciprocamente delle *soluzioni solide*. Esse vennero eseguite in conformità del programma, che il primo di noi si era prefisso già l'anno scorso e ch'egli ha pubblicato nella precedente memoria [1]. Anche i nuovi risultati ottenuti non sono privi di interesse e sembrano confermare le vedute e le previsioni allora enunciate sul nuovo problema stechiometrico del quale tentiamo la soluzione.

Prima di ricercare se anche nei corpi ciclici con catene laterali ed in quelli a catena aperta si davano dei casi di soluzioni solide, abbiamo voluto estendere ai corpi della serie furanica le esperienze eseguite su quelli della serie pirrolica [2]. Abbiamo quindi speri-

(1) Gazz. chim. ital. 1893, pag. 354.

(2) Sarebbe stato nostro desiderio di sperimentare, anche sui corpi della serie tiofenica, pei quali, purchè si scelgano i solventi appropriati e corrispondenti si

mentato il comportamento crioscopico dell' ossido di difenilene e del cumarone, disciolti negli idrocarburi dello stesso ordine.

Ossido di difenilene.

Fu preparato con il metodo dato da Graebe [1] mescolando in una robusta storta, 50 grammi di fenolo con 60 circa di litargirio e distillando prudentemente il tutto. Dal distillato fu separato il fenolo, che resta quasi totalmente inalterato, trattandolo a freddo con soluzione diluita di soda; il residuo insolubile fu cristallizzato ripetutamente dall'alcool. Ottenemmo così due grammi circa di puro ossido di difenilene, cristallizzato in squame bianchissime, che fondevano a 81°.

Solvente : *Fenantrene* gr. 10,80.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molec. depressione mol. = 120
1,1055	0°,58	0,5246	228
2,2650	1 ,18	0,5209	230
3,3055	1 ,69	0,5112	234
4,9018	2 ,56	0,5209	230
6,4944	3 ,36	0,5173	232
8,0833	4 ,12	0,5097	235,4

Peso molecolare calcolato per $C_{12}H_8O = 168$.

devono indubbiamente realizzare di nuovo le caratteristiche anomalie, che Paternò ha trovato pel tiofene sciolto in benzolo. Volevamo specialmente studiare il congelamento delle soluzioni naftaliche del *tioftene* di Jacobson e Biedermann, del *tionaftene*, recentemente scoperto da Gattermann, Berichte XXVI, 2808 e di quelle fenantreniche del *solfuro di difenilene*. Ma queste sostanze sono così poco accessibili, che fin ora non abbiamo avuto agio di prepararle. Ci riserviamo di colmare questa lacuna non appena ci sarà dato in qualche modo di procurarci le sostanze in questione.

Aggiungeremo ancora, che nell' ultimo fascicolo dei Berichte (vol. XXVII, 1741), Auwers annunciando di aver preparato il ββ-*ditienile*, trova degno di nota il fatto, che questo composto in soluzione benzolica non presenta il comportamento crioscopico anormale, che è proprio del tiofene. In base alle esperienze, che da oltre due anni vennero eseguite in questo laboratorio, questo fatto diventa naturalissimo e lo si doveva anzi prevedere dacchè il ditienile ed il benzolo sono sostanze di diverso ordine. Il ditienile darà invece molto probabilmente abbassamenti più piccoli dei teorici se disciolto nel difenile al quale idrocarburo esso veramente corrisponde e nel quale, come venne già dimostrato, anche l'analogo dipiridile ha effettivamente in modo assai spiccato il comportamento crioscopico anormale, che era stato preveduto.

[1] Liebig's Annalen, vol. 174, pag. 190.

Cumarone.

L'abbiamo ottenuto trattando secondo Rössing (1) una parte di acido *ortoaldeidofenossiacetico* con 5 parti di anidride acetica e 4 a 5 di acetato sodico fuso, scaldando la miscela per alcune ore su bagno di sabbia in apparecchio a ricadere. L'acido orto-aldeidofenossiacetico fu preparato condensando l'acido monocloroacetico con l'aldeide salicilica in soluzione alcalina. Il cumarone così ottenuto, purificato con distillazioni frazionate, costituiva un olio incoloro che bolliva a 168°,5-169°,5.

Solvente : *Naftalina* grammi 14.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molec. costante=70
0,6900	0°,36	0,5218	134
1,4700	0 ,79	0,5374	130
2,4300	1 ,35	0,5555	126
2,5342	1 ,375	0,5421	129
3,5443	1, 91	0,5374	130
4,648	2 ,48	0,5334	131
6,0121	3 ,19	0,5218	134

Peso molecolare calcolato per $C_8H_6O = 118$.

Benchè la differenza tra i pesi molecolari trovati e quello teorico sia molto piccola, pure l'andamento irregolare di essi alle varie concentrazioni è indizio non dubbio, che la sostanza non ha comportamento crioscopico normale, ma che invece essa si separa in proporzione maggiore o minore con il solvente. Il fenomeno dei pesi molecolari decrescenti con l'aumentare delle prime concentrazioni, non previsto nè spiegato in modo soddisfacente dalla sola teoria di van't Hoff sulle soluzioni solide, si è sempre verificato in tutti i casi di anomalie dovute al congelamento di sostanza sciolta con il solvente, quando però la prima aveva punto di fusione molto più basso del secondo e specialmente quando si trattava di sostanza liquida.

Per l'ossido di difenilene sciolto in fenantrene l'anomalia è assai

(1) Berichte, vol. 17, pag. 3000.

più spiccata. Sembra quindi, che anche nella serie furanica si verifichi quanto si trovò per quella pirrolica e precisamente si abbia anche qui una progressiva diminuzione dell'anomalia passando dai nuclei di grandezza maggiore a quelli analogamente costituiti, ma di ordine inferiore. Se si procede pei corpi della serie furanica con la progressione decrescente ora notata, è prevedibile, che il comportamento crioscopico del furano in benzolo sarà normale.

Ed il fatto, più sotto comunicato, che l'acido piromucico sciolto nel benzoico fornisce, a differenza del tiofenico e del carbopirrolico, dei pesi molecolari normali, prova, quasi indubbiamente, che l' esperienza corrisponderà alla previsione.

Si vede dunque, che la sostituzione di un atomo di ossigeno a due metini in un nucleo benzolico, produce una modificazione dell'edificio atomico maggiore di quella, causata dalla analoga sostituzione con un atomo di zolfo o con un immino. L'alterazione prodotta nella forma della molecola di fatto è tale, che se avviene in una sostanza formata di un solo nucleo benzolico, il corpo, che ne risulta non è più capace di sciogliersi sensibilmente allo stato solido nel primitivo: se la sostituzione si fa in un idrocarburo fondamentale a due nuclei benzolici, l'analogia viene, ancora in parte conservata, evidentemente in virtù di quel nucleo benzolico, che rimane inalterato; e sempre a maggior ragione deve crescere ancora in quei composti, che hanno con l'idrocarburo fondamentale, due o più nuclei comuni.

Queste considerazioni non sono certamente le sole che ci possano dare una spiegazione dei fatti finora osservati, e specialmente del ricordato accrescimento nell'anomalia crioscopica con l' aumentare della grandezza molecolare delle sostanze appartenenti ad uno stesso tipo. Senza dubbio però esse sono logicamente dedotte e non abbiamo creduto inutile lo enunciarle.

Prima di estendere le determinazioni crioscopiche a solventi diversi da quelli, che abbiamo usato fin qui, abbiamo voluto sperimentare ancora le soluzioni in fenantrene di due basi, che sono in stretta relazione di costituzione con esso, e precisamente quelle della naftochinolina e della fenantrolina. Quest'ultima contiene due atomi di azoto e di composti molto simili ad essa, nessuno venne ancora sperimentato sotto il punto di vista, che c' interessa. Riguardo al comportamento crioscopico suo non si poteva quindi

ancora nulla prevedere: mentre dalle esperienze fin qui eseguite si poteva affermare, quasi con certezza, che la naftochinolina sarebbe stata anormale.

β-*Naftochinolina.*

Fu preparata secondo il metodo indicato da Skraup e Cobengl ([1]), condensando la β-naftalidina con nitrobenzolo e glicerina, e purificata cristallizzandola dall'acqua. Fondeva a 92-92°,8. (Lellmann) e Schmidt, danno 93°,5). Sciolta in fenantrene fornì i seguenti pesi molecolari:

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
1,0548	0°,52	88,20	241,4
2,1371	1 ,00	83,70	254,3
4,3304	1 ,94	80.10	265,6
5,7369	2 ,54	79,20	268,7

Peso molecolare calcolato per $C_{13}H_9N = 179$.

Fenantrolina.

L'ottenemmo impiegando il metodo indicato da Skraup e Vortmann ([2]), facendo reagire la metafenilendiammina sul metadinitrobenzolo e la glicerina in presenza di acido solforico concentrato. La base fu prima purificata cristallizzandola dall' acqua e poi ottenuta perfettamente anidra, tenendola fusa sopra 100° e distillandola in seguito. Fondeva a 78°,5 ed era quasi perfettamente bianca.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molec. costante=120
1,2317	0°,90	0,7307	164
2,3772	1 ,71	0,7193	167
3,8590	2 ,65	0,6867	174

Peso molecolare calcolato per $C_{12}H_8N_2 = 180$.

([1]) Monatshefte für Chemie, 4, 438.
([2]) Monatshefte, 3, 571.

Come si vede, le soluzioni di fenantrolina in fenantrene congelano secondo la teoria generale di Raoult.

I fatti finora raccolti hanno dimostrato, che nei composti ciclici taluni radicali sostituenti tolgono ai corpi primitivi il loro comportamento anormale, ed altri invece lo conservano loro. Tra i radicali, che dimostrano il primo effetto abbiamo principalmente i radicali alcoolici, fra i secondi vanno invece annoverati l'ossidrile. il gruppo ammidico, l'immino, l'azoto e in taluni casi anche gli alogeni.

L'azione speciale dei radicali alcoolici ci venne dimostrata in molti casi, fra i quali basti ricordare quelli dei pirroli alchilati e del metiicarbazolo: ma è bene anche notare, che nella serie indolica si verificano a questa regola alcune eccezioni. A nuova conferma della regola generale possiamo però aggiungere due nuove esperienze. Dai numeri, che comunichiamo vedesi di fatto, che il comportamento crioscopico del toluolo in benzolo e dell'isometileugenolo sciolto in anetolo è perfettamente normale.

Toluolo, p. eb. 110°,5.

Solvente: *benzolo*:

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Depressione molecolare	Peso molec. costante = 49
0,677	0°,37	50,2	89,6
1,800	0 ,99	50,6	89,09
4,0793	2 ,23	50.2	89,60

Peso molecolare calcolato per C_7H_8 = 92.

Isometileugenolo.

Venne ottenuto col metodo dato da Ciamician e Silber [1], e purificato distillandolo frazionatamente. Bolliva a 263°. Furono de-

[1] Gazz. chim., 1890, 578.

terminati gli abbassamenti ch'esso produce nel punto di congelamento dell'anetolo dal quale non differisce, che per un ossimetile. L'anetolo, che noi impiegammo come solvente bolliva fra 231-232°,5 e fondeva a 20°,5. Per calcolare il peso molecolare adattammo la costante trovata da Eykmann (1) per questo solvente, eguale a 61,2.

Solvente : *anetolo :*

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Depressione molecolare	Peso molec. cost. = 61,2
0,4917	0°,17	61,5	177,0
1,0796	0 ,393	64,8	168,1
3,3034	1 ,19	64,1	169,8

Peso molecolare calcolato per $C_{11}H_{14}O_2 = 178$.

Si vide invece, che tutti i fenoli sciolti nell'idrocarburo dal quale derivano per introduzione di un unico ossidrile, danno depressioni anormali, e lo scorso anno uno di noi ha dimostrato pel fenolo ordinario, che queste sono dovute anche alla formazione di soluzione solida con il solvente e non unicamente, come si credeva, all'esistenza in soluzione di molecole doppie.

Sarebbe stato interessante determinare l'azione esercitata da due ossidrili : ma già Paternò (2) riconobbe, che non si potevano determinare gli abbassamenti causati nel punto di congelamento del benzolo dalla resorcina e dagli altri biossibenzoli isomeri, causa la quasi insolubilità di questi nel solvente a bassa temperatura.

D' altra parte la tendenza di questi corpi ossidrilati a formare negli idrocarburi molecole complesse rende più difficile lo stabilire, nel caso di anomalie, a quale causa si debbano attribuire.

Era invece da aspettarsi, che il comportamento anormale si sarebbe mantenuto quando questi fenoli fossero disciolti in un corpo dal quale non differissero, che per un solo ossidrile, cioè nel *fenolo ordinario*.

Ci preparammo questo solvente frazionando ripetutamente quello

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, IV, 515.

(2) Gazz. chim. ital. XIX, 648.

del commercio e raccogliendo le porzioni bollenti fra 180 e 181°. Fondeva a 41° (Hübner dà il punto di fusione a 40-41°) (1).

La depressione molecolare costante adottata, fu quella teorica uguale a 72 (2).

Solvente: *fenolo.*

Pirocatechina, $C_6H_7O_2 = 110$.

L'abbiamo purificata cristallizzandola dal benzolo. Fondeva a 105-106°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Depressione molecolare	Peso molec. costante=72
0,5596	0°,305	59,90	132,1
1,0225	0 ,557	59,90	132,1
3,1106	1 ,675	59,20	133,6
8,6169	4 ,34	55,40	142,9

Resorcina, $C_6H_7O_2 = 110$.

Fondeva a 112°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Depressione molecolare	Peso molec. costante=72
0,5262	0°,293	61,2	129,3
1,1711	0 ,633	59,4	133,2
2,8933	1 ,520	57,7	137,0
4,0036	2 ,090	57,4	137,9
6,0415	3 ,14	57,1	138,5
8,2458	4 ,275	57,0	138,8

Idrochinone, $C_6H_7O_2 = 110$.

Fondeva a 169°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Depressione molecolare	Peso molec. costante=72
0,2865	0°,18	69,1	114,6
1,0009	0 ,62	68,1	116,2
3,0018	1 ,76	64,5	122,8
6,9739	3 ,86	60,8	130,0
9,0111	4 ,95	60,4	131,0

(1) Berichte, 4, pag. 75.

(2) Eykmann, l. c.

Vedesi, che mentre la pirocatechina e la resorcina danno pesi molecolari sensibilmente superiori ai teorici, l'idrochinone fornisce numeri molto più vicini ai normali. Questo risultato è tanto più notevole in quanto che, essendo l'idrochinone fra i tre fenoli sperimentati, quello che ha punto di fusione più elevato, esso avrebbe dovuto, nel caso in cui fosse stato atto come gli altri a cristallizzare con il solvente, fornire pesi molecolari anche più lontani dai teorici di quelli dati dai due isomeri, secondo quanto si è finora in tutti i casi osservato.

Il risultato ottenuto dimostra quindi indubbiamente, che l'idrochinone assai meno facilmente dei suoi isomeri cristallizza con il solvente. Si osserva dunque che bisogna tener conto non solo del numero e della natura dei sostituenti, ma altresì del posto, che essi occupano nella molecola, poichè anche a seconda di tale posizione essi possono mantenere o togliere ai composti nei quali entrano la facoltà di formare soluzioni solide col solvente. Questo speciale carattere della posizione *para*, lo vedremo esplicarsi anche per gli acidi ossibenzoici e per gli acidi amidobenzoici sciolti nel benzoico. Se si considera inoltre, che Eykmann ha trovato essere il *m-cresolo* isomorfo con il fenolo e quindi anormale, mentre il *p-cresolo* segue perfettamente la legge di Raoult, si è indotti a credere, che tutti i derivati *para* faranno eccezione o per lo meno si allontaneranno dalla regola finora verificatasi, secondo la quale *ogni corpo ciclico, che differisce dal solvente per un solo ossidrile o per un gruppo amminico deve, disciolto in esso, fornire abbassamenti termometrici più piccoli dei teorici.*

Corpi ciclici a catene laterali corrispondenti.

Era interessante verificare se quei derivati di sostanze, anormali in benzolo, nei quali la presenza di catene laterali o di radicali diversi da quelli fin ora considerati, ha tolto loro l'anomalia crioscopica caratteristica, la riprendono quando vengono disciolti nei corrispondenti derivati del solvente aventi le stesse catene laterali. Per realizzare qualcuno di tali numerosi casi immaginabili, abbiamo impiegato come solventi l'acido benzoico e l'acctofenone e studiato in essi il comportamento crioscopico dei corrispondenti acidi mo-

nocarbossilici e dei derivati acetilici del pirrolo, del tiofene e del furano. Si trattava in altre parole di constatare, se la stretta analogia, che il metodo crioscopico rilevò passare fra il benzolo e le sostanze ora nominate, si manteneva fra i derivati corrispondenti del primo e di queste ultime. Le esperienze hanno, come si vedrà, risposto affermativamente.

I. *Determinazioni in acido benzoico.*

Era necessario innanzi tutto determinare la depressione molecolare di questo composto, da nessuno ancora impiegato come solvente. Non essendone noto il calore latente di fusione, la determinazione fu eseguita misurando le depressioni cagionate da un certo numero di sostanze di noto peso molecolare e che, per la loro costituzione, davano affidamento di avere nell'acido benzoico comportamento normale.

Per prepararci un solvente puro abbiamo ripetutamente cristallizzato dall'acqua bollente l'acido benzoico già discretamente puro del commercio. Il composto così ottenuto aveva sempre un punto di fusione alquanto più elevato di quello dato da parecchi autori. Porzioni provenienti da purificazioni fatte in epoche diverse fusero ora a 122°,5, ora 122°,8 ed ora a 123°. I valori ottenuti per le depressioni molecolari da differenti sostanze concordarono come si vedrà sufficientemente : le piccole differenze nel punto di fusione dell'acido adoperato non hanno quindi influenza apprezzabile.

Le determinazioni furono eseguite impiegando il solito apparecchio ed il termometro di Beckmann, diviso in centesimi di grado. Il solvente e le soluzioni venivano prima fusi coi debiti riguardi direttamente su lampada Bunsen : dopo di che l'apparecchio veniva immerso in un bagno d'olio mantenuto 3 o 4 gradi al disotto del punto di congelamento del solvente o della soluzione. In tal modo ed avendo cura di moderare l'agitazione quando si è prossimi al punto di congelamento della miscela fusa, si riescono ad ottenere dei sovraraffreddamenti di 3 fino a 5 decimi di grado, che sono necessari per avere poi una rapida salita della colonna termometrica e delle letture costanti. Quando il termometro accenna a risalire è necessario di nuovo agitare fortemente finchè esso rimane costante al punto massimo. Operando in tal guisa si ottengono

delle letture, che differiscono fra di loro di 5 millesimi o al massimo di un centesimo di grado.

Per ogni determinazione vennero impiegati da 11 a 12 grammi di acido benzoico.

Naftalina, $C_{10}H_8 = 128$, p. f. 79°.5.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
0,5242	0°,32	0,6104	78,1	
1,3730	0 ,83	0,6045	77,3	77,3
3,6460	2 ,20	0,6034	77,2	
5,3006	3 ,19	0,6019	77,0	

Acetanilide, $C_8H_9NO = 135$, p. f. 112°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
0,9532	0°,60	0,6294	84,9	
2,0842	1 ,26	0,6046	81,6	80,2
6,1481	3 ,38	0,5498	74,2	

Difenilammina, $C_{12}H_{11}N = 169$, p. f. 54°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
0,8963	0°,40	0,4464	75,4	
2,1439	1 ,00	0,4673	78,8	79,3
4,4194	2 ,12	0,4797	81,0	
6,7368	3 ,28	0,4869	82,3	

Resorcina, $C_6H_6O_2 = 110$, p. f. 112°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
1,2086	0°,90	0,7450	81,9	
2,3236	1 ,69	0,7275	80,0	79,8
4,5914	3 ,24	0,7057	77,6	

Timolo, $C_{10}H_{14}O = 150$, p. f. 51°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
0,9444	0°,48	0,5082	76,2	
2,1325	1 ,08	0,5065	75,9	76,0
4,2484	2 ,15	0,5061	75,9	
6,5762	3 ,34	0,5080	76,1	

Alcune di queste sostanze danno : come si vede per la depressione molecolare dei valori, che decrescono assai rapidamente con le concentrazioni; altre invece piuttosto lentamente. Le prime danno però alle prime concentrazioni delle costanti più elevate delle altre per modo che i numeri, che si hanno facendo la media di quelli avuti in tutte le concentrazioni differiscono assai poco da sostanza a sostanza. La media di queste medie conduce poi al valore 78,5, che noi abbiamo considerato come depressione molecolare dell'acido benzoico per servircene nelle ulteriori ricerche. Per questo solvente, come per molti altri si verifica quindi con sufficiente approssimazione la regola empirica di Raoult, dacchè in base ad essa la costante dovrebbe essere :

$$122 \times 0,62 = 75,64.$$

Acido α-tiofenico.

Lo abbiamo preparato secondo Ernst ([1]), ossidando il propiotienone con permanganato potassico e purificato per trattamento con carbone animale e successive cristallizzazioni, prima dall 'acqua e poi dall'etere petrolico. Fondeva a 127°,5, mentre V. Meyer ([2]) dà il punto di fusione 126°,5.

Solvente : *acido benzoico* di punto di fusione 122°,5. Costante impiegata 78,5.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
1,0977	0°,565	65,9	152,5
2,2583	1 ,15	65,1	154,1
4,5309	2 ,21	63,9	160,9

Peso molecolare calcolato per $C_5H_4O_2S$ = 128.

Acido α-carbopirrolo.

Abbiamo purificato un prodotto esistente in questo Laboratorio,

(1) Berichte XX, 518.
(2) Die Thiophengruppe, pag. 189.

cristallizzandolo più volte dall'etere acetico e l'ottenemmo così in cristalli bianchissimi, che fondevano a 191°,5 scomponendosi in parte (¹).

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
1,0592	0°,39	40,8	213,2
2,1270	0 ,81	42,2	206,1
4,2712	1 ,55	40,2	216,3
6,3802	2 ,40	41,7	208,7

Peso molecolare calcolato per $C_5H_5NO_2$ = 111.

Acido piromucico.

Lo abbiamo purificato cristallizzandolo ripetutamente dal benzolo previo trattamento con carbone animale. Fondeva a 132°. (Schwanert dà 132°,6-134° e Hill 132°,5-133°).

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
1,0080	0°,71	78,8	111,4
2,0724	1 ,42	76,7	114,5
4,2415	2 ,87	75,7	116,0
6,4043	4 ,44	77,6	113,2

Peso molecolare calcolato per $C_5H_4O_3$ = 112.

L' anomalia preveduta per gli acidi carbopirrolico e tiofenico sciolti in benzoico, non si verifica più in modo sensibile pel piromucico. Ciò è in accordo con le considerazioni, che abbiamo già fatte a proposito dei corpi furanici e ci dimostra, che anche il fu-

(¹) Monatshefte, 1, 285.

rano in benzolo non deve avere il comportamento anormale caratteristico. Sarà invece probabilissimo ritrovarlo nell'acido cumarilico sciolto nei naftoici e a maggior ragione nei composti analoghi di grandezza maggiore.

Acido salicilico, $C_7H_6O_3 = 138$.

Fondeva a 154-155^0 (Hübner dà 155-156^0).

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
1,1246	0^0,342	41,9	258,0
2,2382	0 ,67	41,3	262,2
4,5263	1 ,32	40,2	269,1
6,8381	1 ,98	39,9	271,1

Acido metaossibenzoico, $C_7H_6O_3 = 138$.

Abbiamo purificato il prodotto del commercio trattandolo con carbone animale e cristallizzandolo ripetutamente dall'acqua. Fondeva a 199^0,5-200^0. (Fischer dà 200^0).

1,0144	0^0,21	28,5	379,1
2,2036	0 ,408	25,5	423,9
4,4828	0, 748	23,0	470,4
6,7387	1, 045	21,4	506,2

Acido paraossibenzoico, $C_7H_6O_3 = 138$.

Venne trattato con carbone animale, cristallizzato dall' acqua e seccato a 100^0. Fondeva a 211^0.

0,9784	0^0,60	84,6	128,0
1,9747	1 ,184	82,7	130,9
4,1370	2 ,424	80,8	134,0
6,0171	3, 434	78,7	137,5

Acido ortoamidobenzoico, $C_7H_7O_2N = 137$.

La parificazione degli acidi amidobenzoico non è punto facile. Tuttavia riuscimmo ad ottenerli sufficientemente puri facendoli bollire a lungo e ripetutamente con carbone animale e cristallizzandoli poscia molte volte dall' acqua. L' acido *ortoamidobenzoico* così ottenuto fondeva tra 146-146°,5.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
1,0389	0°,53	69,9	153,7
2,1895	1 ,127	70,5	152,5
4,3079	2 ,22	70,6	152,3
6,5583	3 ,34	69,7	154,1

Acido meta-amidobenzoico $C_7H_7O_2N = 137$.

Purificato nel modo anzidetto fondeva tra 174-175°. (Widnmann 174°).

1,0186	0° ,565	76,2	141,4
2,0301	1 ,125	75, 9	141,7
4,3380	2 ,33	73,5	146,1
6,5315	3 ,40	71,3	150,8

Acido para-amidobenzoico, $C_7H_7O_2N = 137$.

Fondeva tra 185-186°. (Widnmann dà 186-187°).

1,0853	0° ,612	77,2	139,2
2,1351	1 ,202	77,1	139,4
4,2635	2 ,41	75,6	142,1
6,6595	3 ,602	74,1	145,1

Questi risultati confermano nuovamente, che l'ossidrile in special modo è il gruppo amminico, almeno finchè si trovano in posizione

orto e *meta*, non distruggono nei composti aromatici, quella analogia nella forma della molecola, che sembra essere la causa della formazione di soluzione solida con il solvente dal quale derivano. Confrontando poi i numeri forniti dall'acido salicilico con quelli dati dal metaossibenzoico si ha una nuova prova della parte importante, che ha nel fenomeno il punto di fusione delle sostanze disciolte. Questo fattore, del quale bisognerà sempre tener conto, esplica evidentemente la sua influenza col favorire la cristallizzazione del corpo sciolto assieme al solvente aumentando così la concentrazione della soluzione solida, che si separa.

La sostituzione del gruppo amminico invece che ad un idrogeno del nucleo, ad un ossidrile contenuto in una catena laterale sembra produrre un cangiamento più profondo, dacchè la benzammide dà, in acido benzoico, depressioni normali.

Benzammide, $C_7H_7NO = 121$.

Fu cristallizzata dall'acqua. Fondeva a 127°. (Schiff e Tassinari, p. f. 128°).

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
1.1942	0°,788	79,8	119,0
2,2558	1 ,42	76,2	124,7
4,7749	2 ,89	73,2	129,7

Per determinare l'influenza del carbossile abbiamo sperimentato soluzioni benzoiche degli acidi ortoftalico ed isoftalico. Ambedue questi acidi dimostrano un comportamento molto probabilmente normale, anzi gli abbassamenti ottenuti superano quelli teoricamente richiesti : però essi sono così poco costanti ed i pesi molecolari ottenuti hanno un andamento tanto irregolare, che noi ci asteniamo per ora dal pubblicarli.

II. *Determinazione in acetofenone.*

L'acetofenone del quale abbiamo determinato la depressione molecolare nell'intento precipuo di confrontare gli abbassamenti ter-

mometrici normali, con quelli prodotti in esso dai derivati acetilici del pirrolo e del tiofene, fu purificato distillando frazionatamente il prodotto già relativamente puro del commercio e raccogliendo le porzioni, che passavano tra 198°,5 e 119°. Queste furono poscia fatte congelare parzialmente e dalla massa semifusa per decantazione si separarono i cristalli perfettamente incolori dalla parte liquida ancora lievemente colorata. Fondeva nettamente alla temperatura di 19°,5, mentre Staedel (1) dà un punto di fusione di un grado più elevato.

Come solvente è assai comodo e presenta molti vantaggi sugli altri: epperò non essendo improbabile, ch' esso venga adottato in molti casi per determinare i pesi molecolari con il metodo di Raoult, non crediamo inopportuno rendere qui note le precauzioni, che sono necessarie se si vogliono avere con esso buoni risultati. Abbiamo osservato, che per avere letture costanti occorre produrre un discreto sovraraffreddamento della miscela fusa agitandola continuamente, ma poi, quando il termometro accenna a risalire, devesi muovere solo pochissimo e ad intervalli il filo di platino, che funziona da agitatore. Se, come si richiede generalmente dagli altri solventi, si continua ad agitare senza interruzione e rapidamente il termometro sale, specialmente quando è già vicino al suo punto massimo, troppo lentamente e molte volte non riesce a raggiungerlo. Così si possono commettere degli errori di parecchi centesimi di grado. Se invece l' operazione viene eseguita nel modo da noi indicato la colonna termometrica dopo esser salita rapidamente alla temperatura più elevata, vi rimane per lungo tempo stazionaria, di modo che le letture riescono certissime ed agevoli a farsi. Del resto altri solventi dimostrano un simile comportamento, come ad esempio l'acido solforico idrato, $H_2SO_4+H_2O$, secondo le esperienze di Lespieau (2), ed anche l'acqua stessa secondo un recente ed accurato studio di Küster (3).

Il bagno esterno deve essere mantenuto a 2 o 3 gradi al di sotto della temperatura di congelamento della miscela: perciò nella stagione primaverile lo si può sopprimere. Noi facevamo pertanto

(1) Berichte, 18, 836.
(2) Bulletin de la Société Chimique de Paris, tomo XI, pag. 71.
(3) Zeitschrift für Phys. Chemie, XIII, 445.

fondere il solvente o la miscela immergendo l'apparecchio per pochi istanti in un bagno d'acqua a 30-35° C, e poi lo lasciavano raffreddare agitando continuamente o all'aria libera o in bagno di acqua tenuto alla temperatura di 16 a 17°, quando l'ambiente era troppo freddo o troppo caldo. Le letture così ottenute differivano in generale fra di loro per pochi millesimi di grado.

Questo solvente presenta sull'acido acetico il notevole vantaggio di non essere igroscopico e di possedere una depressione molecolare più elevata. È di poco costo e di facile purificazione ed ha infine un notevole potere solvente rispetto ad un gran numero di corpi organici. Così, per esempio, lo abbiamo impiegato per determinare il peso molecolare della tetrametildiacetilpirocolla, preparata in questo laboratorio dai dottori Zanetti e Levi, la quale era insolubile nell'acido acetico e nei comuni solventi, mentre si scioglieva discretamente (fino al 2,5 per cento) nell'acetofenone. Abbiamo così potuto constatare quanto supponevano i suddetti autori, che cioè alla tetrametildiacetilpirocolla spetta formola doppia.

Ed inoltre ci servimmo dell'acetofenone per comparare le depressioni causate in esso dal diisosafrolo preparato da Angeli e Mola, con quelle ottenute dallo stesso corpo in soluzione benzolica, ed ambedue i solventi diedero i medesimi risultati.

Per ogni determinazione vennero impiegati 12 grammi circa di solvente. Per ottenere la costante misurammo gli abbassamenti causati dalle seguenti sostanze: *Naftalina, nitrobenzolo, bromobenzolo, anilina, acetone, acido salicilico, acido benzoico.*

Naftalina, $C_{10}H_8 = 128$.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
1,2031	0°,54	0,4488	57,4	
2,2915	0 ,975	0,4255	54,4	54,0
4,5753	1 ,90	0,4153	53,1	
7,3817	2 ,95	0,3996	51,1	

Nitrobenzolo, $C_6H_5NO_2 = 123$.

Fu purificato distillandolo frazionatamente. Bolliva a 208°.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
1,0023	0°,465	0,464	57,0	
2,1082	0 ,91	0,4310	53,1	53,3
4,4563	1 ,89	0,4241	52,1	
6,8870	2 ,865	0,4160	51,1	

Bromobenzolo, $C_6H_5Br = 157$.

Bolliva tra 155-155°,5.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
0,9908	0°,065	0,3683	57,8	
1,9926	0 ,720	0,3614	56,7	55,4
4,5289	1 ,58	0,3489	54,7	
6,9632	2 ,34	0,3360	52,7	

Anilina, $C_6H_7N = 93$.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
1,1134	0°,685	0,6152	57,2	
2,2357	1 ,36	0,6083	56,5	55,9
4,6358	2 ,70	0,5825	54,1	

Acetone, $C_3H_6 = 58$.

Bolliva tra 56°,2-56°,5. (Regnault 56°,3).

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
0,8499	0°,80	0,9412	54,6	
2,2640	2 ,045	0,9032	52,4	52,3
3,7106	3 ,21	0,8851	50,1	

Acido benzoico, $C_7H_6O_2 = 122$.

Fondeva a 122°,5.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
1,0291	0°,45	0,4373	53,3	
2,0341	0 ,87	0,4277	52,1	51,6
4,0991	1 ,658	0,4044	49,8	

Acido salicilico, $C_7H_6O_3 = 138$.

Fondeva a 154-155°.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
1,0759	0°,41	0,381	52,5	
2,1162	0 ,775	0,3660	50,5	51,9
4,231	1 ,62	0,3829	52,8	

Si rileva, che delle sostanze esaminate tutte, eccettuati i due acidi, danno alle stesse concentrazioni dei valori per la costante quasi identici. Questi valori però in tutti i corpi considerati decrescono piuttosto rapidamente con il crescere delle concentrazioni: e siccome in tali casi danno maggiore affidamento di essere più prossimi ai teorici i numeri ottenuti a concentrazioni deboli, così abbiamo ritenuto per depressione molecolare dell'acetofenone quel valore, che si ha facendo la media dei numeri dati dalle 5 prime sostanze alla concentrazione dell'uno per cento circa. Questa media è uguale a 56,5.

Tra le sostanze sperimentate abbiamo ad arte proso anche due acidi per vedere se rispetto ad essi l'acetofenone si comportava come gli idrocarburi e molti altri solventi organici (toluidina, difenilammina, stearina ecc.) nei quali, come è noto, tutti gli acidi tendono a dare pesi molecolari doppi o se invece esso aveva la facoltà di dissociare le molecole complesse. Sembra, ch'esso possieda questa capacità dacchè gli acidi benzoico e salicilico fornirono depressioni quasi normali e quindi anche sotto questo punto di vista l'acetofenone non avrebbe nulla da perdere nel confronto, che abbiamo istituito tra esso e l'acido acetico. D'altronde Eykmann [1] ha trovato, che anche il benzofenone, come solvente, ha un comportamento analogo. Tuttavia gli acidi sovranominati darebbero una depressione uguale a 53 e quindi leggermente inferiore a quella prodotta dalle altre sostanze. La causa di questo lieve divario potrà

[1] L. c.

essere o la tendenza degli acidi a formare molecole doppie, non completamente vinta dalla forza dissociante del solvente, o forse anche non è improbabile, che la lieve anomalia entri nella categoria di quelle dovute a formazione di soluzione solida, dacchè fino ad un certo punto si può ancora ravvisare tra il solvente e i due acidi disciolti in esso una certa analogia di costituzione. Ad ogni modo siccome detti acidi non presentavano assoluta garanzia di avere comportamento normale, così delle determinazioni eseguite con essi non si tenne conto nel calcolare la costante.

La regola di Raoult attribuirebbe all'acetofenone la costante:

$$120 \times 0,62 = 74,40 ,$$

per questo solvente adunque tale legge empirica non si verifica.

α-acetilpirrolo.

Fu preparata col metodo di Ciamician e Dennstedt [1], scaldando in bagno d'olio per sei ore un miscuglio di pirroio, anidride acetica e acetato sodico. Fu separato per distillazione in corrente di vapor d'acqua dall'*n-acetilpirrolo*, che si forma pure nella reazione, e poscia purificato cristallizzandolo parecchie volte prima dall'acqua e poi dall'etere petrolico. Fondeva tra 90°,5 e 91°. (Ciamician e Dennstedt danno 90°).

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Depressione molecolare	Peso molec. T = 56,5
1,0125	0°,42	45,2	136,2
2,0953	0 ,855	44,4	138,4
4,1204	1 ,61	42,5	144,6
6,1530	2 ,32	41,1	149,8

Peso molecolare calcolato per $C_6H_5NO = 109$.

(1) Gazz. chim. XIII, 455.

n-acetilpirrolo.

Fu ottenuto nel modo anzidetto insieme all' α-acetilpirrolo. Dal liquido acquoso distillato lo estraemmo con etere e per purificarlo lo distillammo ripetutamente con vapore acqueo, come consigliano Ciamician e Silber [1], a fine di separarlo completamente dal composto isomero, che a caldo è discretamente solubile nell' acqua. Poi lo distillamo frazionatamente e raccogliemmo le porzioni boilenti fra 178-180°.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
0,9711	0°,435	48,8	126,1
2,3242	1 ,023	47,9	128,3
4,7930	1 ,825	46.3	132,9
6,2291	2 ,595	45,4	135,6

Peso molecolare teorico = 109.

Acetotienone.

Lo abbiamo ottenuto nel modo descritto da Biedermann [2], facendo cadere un miscuglio di 30 grammi di tiofene, 30 grammi di cloruro di acotile e 70-80 gr. di etere petrolico sopra 50 grammi di cloruro di alluminio sospeso in 100 a 150 grammi di etere petrolico. Il prodotto della reazione venne distillato in corrente di vapor d'acqua; da questa estratto con etere e poi distillato frazionatamente. Ottenemmo così un olio quasi incoloro, che bolliva tra 210°,2 e 211°,8. (Biedermann dà 213°,5 corr.).

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
1,1067	0°,425	48,3	147,1
2,1084	0 ,80	47,8	148,9
4,2719	1 ,59	46,8	151,8
6,7456	2 ,47	46,1	154,3

Peso molecolare calcolato per C_6H_5SO = 126.

(1) Gazz. chim. XV, 193.

(2) Berichte, XIX, 636.

I risultati di queste ricerche ci inducono quindi a ritenere come tesi generale, che: *il comportamento crioscopico anormale, che si osserva fra due corpi ciclici capaci di formare tra di loro soluzioni solide, continua a sussistere fra quei derivati di essi, che rispettivamente si corrispondono.*

Questa regola, che noi speriamo di veder confermata dalle ulteriori esperienze è importante in quanto che allarga notevolmente questo campo d'indagine fin ora ristretto a un piccolo numero di corpi. Per qualunque composto ciclico sarà quasi sempre possibile trovare uno speciale solvente nel quale sia prevedibile un comportamento crioscopico anormale del corpo considerato: e dal verificarsi o meno della previsione si potrà in certi casi trarre conseguenze per contribuire alla soluzione di importanti e ben determinati problemi.

Sostanze della serie alifatica o a catena laterale alifatica.

Seguendo il programma propostoci abbiamo esteso le ricerche sulla formazione di soluzioni solide alle sostanze della serie grassa per le quali fin ora, nessun fatto bene accertato si può dire sussistere a dimostrare, che anche esse sono dotate di quellle proprietà, che tanto agevolmente si riscontrano nei corpi a catena chiusa. In proposito non vi ha, che un accenno nel comportamento crioscopico dell'uretilano in uretano e dell'aldossima in acetossima [1]; ma specialmente nel primo caso la divergenza tra la depressione trovata e quella normale è così piccola (47 invece di 49), che non si può con tutta certenza attribuirla a cristallizzazione di sostanza sciolta col solvente.

Il risultato più sicuro e fors'anco il più interessante cui giunse uno di noi con le ricerche eseguite fin qui sui corpi della serie aromatica è stato senza dubbio il riconoscere, che l'idrogeno addizionato ai corpi ciclici, quando questo non serve che a sciogliere dei doppi legami, non modifica profondamente la configurazione della molecola e quindi non toglie loro la facoltà di formare soluzione solida. Questa regola è stata confermata ormai da un nu-

(1) Eykmann, l. c.

mero già rilevante di esperienze e sembra avverarsi anche per i corpi della serie grassa purchè siano a catena chiusa: come ce lo dimostra il comportamento dell' anidride maleica disciolta nella succinica.

I. *Determinazioni in anidride succinica.*

Anche di questo solvente dovemmo necessariamente determinare prima il valore della depressione molecolare.

Ottenemmo l'anidride succinica pura distillando in storta di vetro quella proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum, e cristallizzando posoia il distillato dall'acetone. Formava bei cristallini duri, bianchissimi, che fondevano a 118°,6.

Le determinazioni furono eseguite col solito apparecchio usando un bagno d'olio e procedendo in tutto come con l'acido benzoico. Con questo solvente ha prossima la temperatura di fusione ed in modo analogo ad esso si comporta anche nel congelare.

Per ogni determinazione furono impiegati da 10 a 11 grammi di solvente.

Sostanze sciolte:

Isapiolo, $C_{12}H_{14}O_4 = 222$, p. f. 55°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
1,714	0°,49	0,2858	63,27	
3,662	1 ,05	0,2870	63,49	63,49
5,9933	1 ,72	0,2869	63,71	

Acetanilide, $C_8H_9NO = 135$.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
1,2227	0 ,66	0,5398	72,76	
3,0809	1 ,47	0,4771	64,40	66,82
4,7127	2, 21	0,4690	63,80	

Succinimide, $C_4H_5NO_2 = 99$.

Venne purificata cristallizzandola dall'acetone; fondeva a 125-126°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare	Media
1,478	0°,92	0,623	61,67	61,97
3,163	1 ,99	0,629	62,27	

L'isapiolo ci condurrebbe quindi ad una costante prossima in cifra tonda al valore 63, e lo stesso dicasi delle due ultime tra le determinazioni eseguite con l'acetanilide. Solo la prima di queste si scosta alquanto. Secondo Raoult la costante dovrebbe essere

$$100 \times 0,62 = 62$$

ed in tal caso si avrebbe quindi un accordo perfetto.

La succinamide, ad onta della sua grande analogia di costituzione con l'anidride succinica dà una depressione, che non si allontana molto sensibilmente da quella normale. Di fatto il peso molecolare, che si calcolerebbe per essa adottando per costante il numero 63 sarebbe rispettivamente 101 e 100,1, mentre il teorico è 99.

Questo comportamento normale si accorda con quanto dicemmo a proposito del cumarone e dell'ossido di difenilene, che cioè la sostituzione di un ossigeno ai metini o a un immino toglieva o quasi il comportamento crioscopico anormale caratteristico nei corpi ciclici ad un solo anello.

L'anidride maleica, che differisce solo per un doppio legame si dimostra invece nettamente anormale.

Anidride maleica, $C_4O_3H_2 = 98$.

L' abbiamo preparata seguendo il metodo dato da Anschütz [1] e purificata cristallizzandola dal cloroformio. Fondeva a 54°. (Anschütz dà il punto di fusione 53°, Fittig dà 60°).

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare T = 63
1,4771	0°,70	46,44	132,9
3,6006	1 ,81	49,25	125,0
4,6030	2 ,45	52,15	118,0

(1) Berichte XII, 2281.

Fra l'anidride maleica e la succinica esistono secondo le misure cristallografiche di Bodwig [1] delle strette relazioni nella forma cristallina. Può darsi quindi, anzi è assai probabile, che le loro mescolanze nel congelare segnano le leggi delle miscele isomorfe e che quindi sciogliendo l'anidride succinica nella maleica si ottenga un innalzamento nel punto di fusione di questa. Gli abbassamenti termometrici, che si calcolerebbero alle concentrazioni sopra notate, considerando la soluzione come una mescolanza di due sostanze isomorfo sarebbero i seguenti:

Concentrazioni	Molecole di anidr. maleica in 100 di sol.	Molecole di anidr. succin. in 100 di sol.	Abbass. calc. secondo Küster	Abbass. osservato	Differenze
1,4771	1,48	98,52	0°,94	0°,70	—0,24
3,60.6	3,54	96,46	2 ,26	1 ,81	—0,44
4,6030	4,48	95,52	2 ,86	2 ,45	—0,41

Le differenze fra le temperature osservate e quelle calcolate furono sempre da Küster attribuite ad un congelamento non uniforme della miscela: e nel nostro caso è naturale, che l'anidride succinica pel suo elevato punto di fusione tenda a predominare nelle prime cristallizzazioni. Nel nostro caso speciale se la miscela congelasse in modo uniforme, gli abbassamenti termometrici uguaglierebbero precisamente quelli, che sarebbero richiesti perchè la soluzione avesse comportamento crioscopico normale. Abbiamo quindi una nuova dimostrazione sperimentale della contraddizione esistente fra la teoria di van't Hoff e il congelamento delle miscele isomorfe, contraddizione, che uno di noi ha già rilevato in altro lavoro [2].

Si trattava ora di constatare se anche nelle sostanze a catena aperta il doppio legame determinava questo comportamento crioscopico caratteristico. Perciò abbiamo sperimentato le soluzioni di

(1) Berichte XIV, 2788.

(2) Garelli, " Sul congelamento di miscele isomorfe „. Rend. della R. Acc. dei Lincei 1894, II. sem.

acido oleico in stearico, di butirrico in crotonico ed infine del diidroisapiolo e dell'apiolo in isapiolo. Crediamo così di aver realizzato esempi dei diversi casi possibili più importanti, dacchè quelli ora enunciati ci rappresentano di fatto i seguenti:

1° di sostanze a breve catena aperta, che differiscono unicamente per un doppio legame;

2° di sostanze a lunga catena aperta, con alto peso molecolare e differenti pure solo per due atomi di idrogeno;

3° di sostanze con nucleo aromatico e catena laterale, differenti fra di loro solo per la presenza o per la posizione diversa di un doppio legame nella catena laterale.

II. *Determinazioni in acido stearico.*

Abbiamo adoperato l'acido stearico di Kahlbaum purificandolo con alcune cristallizzazioni dall'alcool. Fondeva a 69°,5. La depressione molecolare di questo solvente fu determinata sperimentalmente da Eykmann [1], che la trovò uguale a 45 (a diluizione infinita), mentre in base al calore latente di fusione si dedurrebbe il numero 42,5.

Nel prodotto da noi purificato la naftalina diede il seguente abbassamento:

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare
3,9855	1°,37	0,3436	43,49
6,896	2 ,40	0,3480	44,50

Per calcolare i pesi molecolari delle sostanze successivamente sperimentato abbiamo quindi adottato per la costante il valore 44.

Acido oleico. $C_{18}H_{34}O_2 = 282$.

Impiegammo il prodotto puro del commercio tenendolo prima per parecchi giorni nel vuoto su acido solforico a fine di seccarlo

(1) L. c.

perfettamente (1). Sciolto in acido stearico ci fornì i seguenti abbassamenti:

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso moleo. T = 44
1,8754	0°,29	0,1546	284,5
3,7683	0 ,59	0,1565	281
6,0734	0 ,96	0,1580	278
9,3482	1 ,46	0,1565	281
13,386	2 ,06	0,1542	285

Acido palmitico, $C_{16}H_{32}O_2 = 256$.

Fu preparato cristallizzandolo dall'alcool. Fondeva a 62°.

1,6232	0°,295	0,1817	242
3,0283	0 ,57	0,1883	234
5,7041	1,12	0,1957	225

I numeri trovati per l'acido oleico, benchè irregolari nel loro andamento coincidono quasi col teorico; non si può quindi parlare di sensibile anomalia cagionata da formazione di soluzione solida. Anche quelli ottenuti con l'acido palmitico non sono troppo normali; ma le depressioni sono alquanto superiori alle teoriche; e quindi escluso anche in questo caso la cristallizzazione di sostanza sciolta con il solvente, secondo la teoria di van't Hoff.

(1) Per assicurarci della purezza del prodotto ne determinammo il peso molecolare in soluzione acetica.

Solvente: *acido acetico* gr. 14,82.

concentrazione	abbassamento	peso molecolare T = 39
2,1430	0°,31	270,0

III. *Determinazioni in isapiolo.*

Ottenemmo l'isapiolo facendo agire sull'apiolo la potassa alcoolica secondo il metodo dato da Ciamician e Silber (1). Poscia lo distillammo a pressione ridotta ed infine lo cristallizzammo dall'alcool.

Ottenemmo un prodotto purissimo in bei cristalli bianchi piuttosto voluminosi, che fondevano a 55°. Per conoscere approssimativamente il valore della depressione molecolare costante abbiamo impiegato come sostanze normali l'anilina e il toluolo.

Anilina, $C_6H_7N = 93$.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare
1.4333	1°,28	0,8581	79,80
2,8533	2 ,50	0,876	81,46

Toluolo, $C_7H_8 = 92$.

2,7575	2°,40	0,870	80,04
3,5450	8 ,04	0,860	79,42

Apiolo, $C_{12}H_{14}O_4 = 110$.

Fu cristallizzandolo dall'alcool. Fondeva a 30°.

1,155	0°,44	0,380	85,12
8,0991	1 ,14	0,368	82,20
4,5483	1, 72	0,377	84,44
5,6444	2, 08	0,370	82,88

Diidroisapiolo, $C_{12}H_{16}O_4 = 224$.

Fu preparato riducendo l'isapiolo con alcool o sodio (2) e convenientemente purificato. Fondeva a 35°.

(1) Gazz. chim. 1888, pag. 131.
(2) Gazz. chim. XXI, p. 1, 154.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare
1,7844	0°,64	0,3587	80,34
3,3125	1 ,13	0,3411	76,60
6,0041	1 ,98	0,3298	73,87
8,6558	2 ,75	0,3177	71,16

Come si vede non si rileva differenza degna di nota fra le depressioni molecolari causate dall'apiolo e dal diidroisapiolo e quelle fornite dall'anilina e dal toluolo. Non si può quindi parlare in tal caso di *soluzioni solide*. Se tuttavia queste due ultime sostanze fossero isomorfe col solvente e le loro soluzioni seguissero nel congelare esattamente le regole, che governano il congelamento delle miscele isomorfe, il fatto d'aver ottenuto depressioni molecolari prossime alle teoriche potrebbe casualmente esser dovuto alla circostanza, che le due sostanze considerate fondono ambedue più basso del solvente. Nella seguente tabella facciamo il confronto fra gli abbassamenti termometrici osservati e quelli calcolati secondo Küster (1).

Apiolo ed isapiolo.

Concentrazione	Molecole in 100 di soluz.		Abbassamenti termometrici		Differenze
	Apiolo	Isapiolo	calc. secondo Küster	osservati	
1,155	1,142	98,858	0°,28	0°,44	+0,16
3,0991	3,006	96,994	0 ,65	1 ,14	+0,49
4,5483	4,350	95,65	1 ,057	1 ,72	+0,64
5,6444	5,342	94,658	1 ,335	2 ,08	+0,75

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, V, 601.

Concentrazione	Molecole in 100 di soluz.		Abbassamenti termometrici		Differenze
	Diidroisapiolo	Isapiolo	calc. secondo Küster	osservati	
1,7844	1,736	98,264	0°,34	0°,64	+0,30
3,3125	3,180	96,810	0 ,63	1 ,13	+0,50
6,0041	5,61	94,39	1 ,12	1 ,98	+0,86
8,6558	7,90	92,10	1 ,58	2 ,75	+1,17

Le differenze sono rilevanti e tali, che in generale non si osservano per le miscele isomorfe formate di sostanze aventi temperature di fusione non molto diverse, come sono le nostre. Tuttavia esse si potrebbero ancora attribuire ad un congelamento non uniforme della mescolanza. Per provare quindi in modo irrefutabile, che non si tratta di miscela isomorfa devesi sciogliere la sostanza fondente a temperatura più elevata in quella, che faceva prima da solvente. Si dovrebbe avere allora un innalzamento nel punto di fusione di questi. Ora ciò facendo si trova invece, che l' isapiolo abbassa il punto di congelamento dell'apiolo e del diidroisapiolo e che anzi alla concentrazione del 6 per cento circa corrisponde già un abbassamento termometrico uguale a 1°,90.

Ciò dimostra, che l' apiolo, l' isapiolo e il derivato biidrogenato non formano fra di loro soluzione solida.

IV. *Determinazioni in acido crotonico.*

L' acido crotonico della fabbrica di Kahlbaum era impuro specialmente per acido acetico ed umidità. Perciò lo essiccammo dapprima accuratamente nel vuoto su potassa caustica, poi lo cristallizzammo dall' etere petrolico bollente fra 60 e 80°, trattandolo contemporaneamente con nero animale. Lo ottenemmo così in piccoli cristalli bianchisimi, perfettamente secchi, che fondevano a 72°. Nel suo impiego come solvente non avemmo a notare nulla di anormale o di caratteristico. Le determinazioni furono eseguite nel solito modo e con lo stesso apparecchio di Beckmann. Soltanto avendo poca sostanza pura a nostra disposizione (appena 25 gr.)

dovemmo necessariamente impiegarne solo 6 grammi per ogni determinazione, scegliendo quindi un termometro a bulbo piccolo. Ottenemmo però sempre delle letture costanti.

Naftalina, $C_{10}H_8 = 128$.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare
1,5696	0°,80	0,512	65,53
3,1743	1 ,59	0,5008	64,10
6,7890	3 ,28	0,483	61,82

Difenilammina, $C_{12}H_{11}N = 169$.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare
1,5066	0° ,56	0,371	62,69
2,6986	1 ,02	0,377	63,81
6,9188	2 ,53	0,365	61,68

Acido butirrico, $C_4H_8O_2 = 88$.

Bolliva a 162°,5-163°.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare
1,5889	1° ,095	0,6942	61,08
3,4144	2 ,295	0,6721	59,14
4,7131	3 ,120	0,662	58,25

Acido isocrotonico, $C_4H_6O_2 = 86$.

Per purificarlo abbiamo dovuto distillarlo frazionatamente nel vuoto, dacchè altrimenti si trasforma assai facilmente nell'isomero [1]. Come ben si comprende era per noi di interesse capitale l'assicurarci, che tale trasformazione non avvenisse, per non attribuire le

[1] Fittig e Kochs, Liebig's Annalen 268, 16.

depressioni minori delle teoriche, che in tal caso si avrebbero avute indubbiamente a formazione di soluzione solida. Abbiamo perciò ripetuto parecchie volte le distillazioni scaldando a b. m. a non più di 95°, raccogliendo solo le prime porzioni e cessando solo quando il residuo rimasto nel palloncino lasciato in miscela frigorifica non separava più traccia di cristalli.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Depressione molecolare
1,2150	0°,88	0,724	62,26
2,652	1 ,835	0,692	59,51
4,8054	3 ,18	0,6617	56,90

Anche l'acido butirrico sciolto nel crotonico non ha dato sensibile indizio di capacità a formare con esso soluzione solida. Nelle catene aperte adunque l' idrogeno addizionato non determina quel comportamento crioscopico, che gli è proprio nelle catene chiuse. Allo stato attuale della questione non è certo possibile dire quale sia la causa d'una differenza così marcata di comportamento. Tuttavia se noi cerchiamo di rappresentarci le formolo dei composti nello spazio, con l'aiuto dei modelli del Kekulé, possiamo, fino ad un certo punto, renderci ragione della grande differenza che passa, rispetto al cambiamento più o meno notevole prodotto nella configurazione dei corpi, fra il togliere o mettere un doppio legame nelle sostanze a catena chiusa e l'eseguire il cambiamento in quelle formate da una catena aperta di atomi.

Infine con lo sperimentare le soluzioni di acido isocrotonico in crotonico noi abbiamo per la prima volta cercato di determinare quale influenza eserciti sulla formazione di soluzione solida, l'isomeria geometrica. Ora dal risultato ottenuto nel caso, che abbiamo potuto realizzare sperimentalmente, appare assai probabile, che gli isomeri geometrici abbiano diversa forma cristallina, ed è noto come questa sia intimamente collegata con la proprietà dei corpi di sciogliersi allo stato solido. D' altra parte, nel comportamento

normale degli isomeri geometrici sciolti l'uno nell'altro, ci sembra vedere una nuova conferma all'ipotesi enunciata l'anno scorso, secondo la quale il fattore, che maggiormente influisce per indurre la formazione di soluzione solida fra due sostanze, sarebbe l'analogia di configurazione esistente fra le loro molecole. Nei composti isomeri geometricamente, benchè vi sia non solo somiglianza, ma identità di funzione chimica e di costituzione, pure la configurazione delle molecole è indubbiamente diversa: epperò il loro comportamento crioscopico non deve logicamente scostarsi in modo sensibile da quello normale.

In un recente lavoro sulla *nicotina*, Pinner [1] ha descritto una nuova base isomera a questa, ch'egli ottenne saponificando un derivato benzoilico preparato da Etard e che propose di chiamare *metanicotina*. Uno di noi già lo scorso anno ha tentato di applicare le nuove relazioni, scoperte tra la costituzione chimica dei corpi e la loro attitudine a formare reciprocamente soluzioni solide, per contribuire a determinare la costituzione della nicotina; e dal comportamento normale o quasi delle sue soluzioni in difenile, trasse un nuovo argomento per confermare le vedute recentemente espresse da Pinner e da Fritz Blau sulla costituzione dell'alcaloide del tabacco:

Ora la metanicotina secondo Pinner non può avere, che una di queste due formole:

```
    H
    C          N  CH2          CH
 HC/ \C——————C/ \CH2     HC/ \C-CH=CH-CH2-CH2-NH-CH3
 ||   |      |    |   o  ||   |
 HC   CH    HN   CH2     HC   CH
   \ //       \ /          \ //
    N          C            N
               H2
```

Secondo la prima essa deriverebbe da un dipiridile: e quindi si può anche ad essa applicare il metodo crioscopico per decidere la

[1] Berichte, XXVII, 1053.

questione. Il prof. Ciamician avendo ottenuto dal prof. Pinner un campione della base da lui scoperta, ci fu possibile eseguire tale determinazione per noi interessante.

Solvente: *difenile*, fondente a 70°,5.

Sostanza sciolta:

Metanicotina.

Concentrazione	Abbass. termometrico	Depressione molecolare	Peso molecolare T = 80
0,8498	0°,42	0,4945	161,6
1,8135	0 ,90	0,4940	161,2
3,0212	1 ,48	0,490	164,4
6,6207	3 ,21	0,485	165,0

Peso molecolare calcolato per $C_{10}N_2H_{14} = 162$.

I pesi molecolari ottenuti sono, come si vede, perfettamente normali; epperò il metodo crioscopico parla in favore della seconda formola, la quale d'altra parte è ritenuta anche dal Pinner come la più probabile.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1894.

Sui punti di congelamento sui miscugli isomorfi [1];

nota di FELICE GARELLI.

(*Giunta l' 8 agosto 1894*).

Küster ha scoperto, che le miscele fuse formate da sostanze fra di loro isomorfe hanno punti di congelamento, che sono una funzione continua delle temperature di fusione delle due sostanze co-

(1) Questa memoria avrebbe dovuto inserirsi prima della precedente.
N. della R.

stituenti le mescolanze e della composizione quantivativa di queste.

D'altra parte è noto, che quando da una soluzione non si separa all'atto del congelamento il puro solvente, ma cristallizza assieme a questo parte del corpo disciolto per formare una soluzione solida, devesi sempre, secondo la teoria di van't Hoff, ottenere un abbassamento nel punto di fusione del solvente minore di quello, che richiederebbe la legge di Raoult.

Ora se da una soluzione costituita da due sostanze aventi strette analogie cristallografiche, si separa all'atto del congelamento una mescolanza isomorfa delle due, è logico considerare questa, più di ogni altra, come una soluzione solida, se stiamo alla definizione, che di tale soluzione diede il van't Hoff. Egli di fatto citò in prima linea i casi d'isomorfismo come esempi dell'attitudine, che hanno i corpi a sciogliersi allo stato solido. Io non ritengo quindi giustificata la distinzione, che il Küster, come appare da due suoi recenti lavori [1] sembra voler fare tra le mescolanze di corpi completamente isomorfi o le soluzioni solide, e d'altra parte egli stesso non enumera alcuna delle ragioni, che lo inducono a stabilire tale differenza.

Ciò ammesso è facile rilevare, che la legge sopra enunciata, trovata dal Küster, contraddice alla teoria di van't Hoff: dacchè è facilmente prevedibile un caso in cui la mescolanza isomorfa sia costituita di sostanze tanto diverse nei loro punti di fusione, che la depressione, prodotta nella temperatura di congelamento del solvente dalla sostanza che fonde più basso, potrà raggiungere o anche superare quella richiesta dalla legge generale del congelamento delle soluzioni, abbenchè questo non avvenga in quelle condizioni teoriche richieste perchè si verifichi la legge di Raoult.

È ben vero, che se le temperatare alle quali fondono le due sostanze isomorfe, sono fra di loro molto distanti avverrà, come ha già constatato Küster, un congelamento non uniforme della miscela fusa: ma la sostanza, che fonde più alto tenderà a predominare nelle prime cristallizzazioni. Tuttavia se si fa funzionare come solvente la sostanza, che fonde a temperatura più elevata, il suo punto di congelamento verrà abbassato per l'aggiunta della sostanza, che fonde prima, e l'abbassamento sarà tanto maggiore quanta più

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, XII Band, 508 e XIII, 446.

sostanza sciolta si separerà col solvente nelle prime cristallizzazioni. La teoria di van't Hoff conduce invece ad una conclusione opposta poichè ci dice, che l'aumento verificantesi nel punto di fusione di un solvente in contatto con una soluzione solida è proporzionale direttamente alla concentrazione di questa.

Fra le numerose anomalie alla legge generale del congelamento, che furono trovate in questo laboratorio studiando il comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione analoga al solvente, ve ne sono di quelle, che debbono entrare nella categoria delle mescolanze isomorfe, poichè sussistono fra le sostanze, che le presentano ed i solventi, delle importanti relazioni cristallografiche. Küster non ha sperimentato finora, che sopra miscele isomorfe formate di sostanze assai somiglianti chimicamente (come p. es. *m-cloronitrobenzolo* e *m-bromonitrobenzolo)* ([1]) e aventi temperature di fusione non molto diverse, e per queste evidentemente la eccezione alla legge generale del congelamento si verifica sempre. Io ho voluto invece fare lo studio completo di altre mescolanze isomorfe con le quali fosse possibile di realizzare sperimentalmente il caso speciale ora supposto di una miscela, che abbia un comportamento contrario a quello richiesto dalla teoria di van't Hoff.

Mi occorrevano per tanto delle sostanze isomorfe con punti di fusione assai distanti fra di loro; soddisfano a questa condizione l'antracene ed il carbazolo, comparati col fenantrene. Essi, disciolti in quest'ultimo idrocarburo ne innalzano notevolmente il punto di fusione. Quando verificai questo fatto ([2]), ignorando ancora le relazioni cristallografiche, trovate di poi, che passano fra le sostanze accennate non diedi al fenomeno altra spiegazione all'infuori di quelle, che si deduce dalla teoria di van't Hoff. Ammisi pertanto, che nel congelamento di tali soluzioni si separasse una soluzione solida più concentrata di quella liquida, che si faceva congelare; di fatto analizzando i primi cristalli, opportunamente separati da una miscela fusa lasciata raffreddare, contenente per cento parti di fenantrene 7,50 di carbazolo, constatai in essi una percentuale pari all' 11,42 di quest' ultimo. Ma se tale fatto è vero nel caso speciale ora citato, non è giusto trarne la conclusione, alla quale

([1]) Zeitschrift für phys. Chemie, VIII, 584.

([2]) Questa Gazzetta XXIII, pag. 448.

condurrebbe la teoria di van't Hoff, ch'esso cioè si debba effettuare sempre tutte le volte, che una sostanza innalza, invece d'abbassare, il punto di fusione di un solvente.

Le esperienze di Küster dimostrano invece, che una sostanza con punto di fusione più elevato ed isomorfa col solvente, innalzerà sempre il punto di fusione di questo, anche se la parte di mescolanza, che solidifica ha la stessa composizione di quella che rimane liquida. Potrà darsi anzi che questa sia molto meno concentrata di quella liquida e che si abbia ciò non ostante ugualmente un innalzamento nel punto di fusione del solvente. Ciò si verifica di fatto, come vedremo, per le soluzioni di carbazolo in antracene.

Ho quindi determinato le temperature di congelamento delle mescolanze di antracene e fenantrene, carbazolo e fenantrene, carbazolo e antracene, partendo dalle sostanze di punto di fusione più elevato ed aumentando man mano la quantità di quelle, che fondono a temperature più basse, per modo di giungere fin quasi al punto di fusione. Era poi sopratutto interessante il confrontare gli abbassamenti termometrici prodotti dal fenantrene sciolto nell'antracene e nel carbazolo con quelli causati in questi solventi da sostanze, che per la niuna analogia di costituzione con essi, davano affidamento di presentare un comportamento crioscopico normale. Ho scelto come tali la difenilammina e l'acetanilide e dagli abbassamenti termometrici, da esse, prodotti, ho calcolato il valore della depressione molecolare del carbazolo e dell'antracene. Le letture furono eseguite col mezzo di un termometro di Beckmann a scala arbitraria, diviso in decimi di grado, a bulbo piuttosto piccolo, immergendolo nella miscela fusa contenuta in un tubo di assaggio di conveniente dimensione. Quale bagno esterno per fondere la miscela e lasciarla poi raffreddare lentamente servì la paraffina fusa.

I. *Antracene e fenantrene.*

	Sostanza impiegata		Molecole in 100		Punto di congelamento		Differenza
	Antracene gr.	Fenantrene gr.	Antracene	Fenantrene	osservato	calcolato secondo Küster	
1	5,11	—	100,00	—	213°,00	—	—
2	»	0,9900	98,10	1,90	211 ,80	210°,88	+ 1°,02
3	7,13	0,1755	97,60	2,40	211 ,35	210 ,20	+ 1 ,15
4	»	0,3738	95,02	4,98	209 ,65	207 ,18	+ 2 ,47
5	»	0,5558	92,87	7,13	208 ,10	205 ,66	+ 2 ,44
6	4,60	0,400	92,00	8,00	207 ,00	203 ,64	+ 3 ,36
7	4,843	0,7862	86,04	13,96	202 ,35	196 ,67	+ 5 ,68
8	»	1,2582	79,38	20,62	197 ,60	188 ,88	+ 8 ,72
9	5,748	2,5130	69,16	30,84	185 ,33	176 ,91	+ 8 ,42
10	4,937	»	65,82	34,18	182 ,43	172 ,97	+ 9 ,46
11	4,226	»	62,20	37,80	179 ,33	168 ,77	+10 ,56
12	3,630	»	58,53	41,47	177 ,07	164 ,87	+12 ,59
13	3,124	»	54,81	45,19	174 ,04	160 ,12	+13 ,95
14	2,547	»	49,66	50,34	168 ,47	154 ,10	+14 ,37
15	3,8829	5,00	43,75	56,25	162 ,57	147 ,18	+15 ,39
16	3,2859	»	39,65	60,25	156 ,37	142 ,39	+13 ,98
17	2,6955	»	35,02	64,98	151 ,57	136 ,97	+14 ,60
18	2,0725	»	29,30	70,70	143 ,67	130 ,38	+13 ,39
19	1,4475	»	22,45	77,55	132 ,67	122 ,26	+10 ,41
20	0,8455	»	14,46	85,54	118 ,17	112 ,91	+ 6 ,26
21	0,3530	»	6,59	93,41	103 ,37	103 ,71	— 0 ,34
22	0,3850	11,58	3,24	96,76	98 ,54	99 ,79	— 1 ,25
23	0,2526	»	2,11	97,89	97 ,56	98 ,46	— 0 ,90
24	0,1078	»	0,90	99,10	96 ,62	96 ,72	— 0 ,10
25	—	»	—	100,00	96 ,00	—	—

II. *Carbazolo e fenantrene.*

	Sostanza impiegata		Molecole in 100		Punto di congelamento		Differenze
	Carbazolo gr.	Fenantrene gr.	Carbazolo	Fenantrene	osservato	calcolato secondo Küster	
1	5,33	—	100,00	—	236°,10	—	—
2	"	0,1390	97,11	2,89	234 ,57	232°,06	+ 2°,51
3	"	0,2990	95,00	5,00	232 ,57	229 ,10	+ 3 ,47
4	"	0,4705	92,36	7,64	231 ,17	225 ,41	+ 6 ,76
5	"	0,8049	87,59	12,41	227 ,40	218 ,63	+ 8 ,77
6	"	2,5659	68,38	31,11	212 ,57	192 ,55	+20 ,02
7	"	3,6272	60,90	39,10	206 ,55	181 ,36	+25 ,19
8	"	4,6472	55,00	45,00	200 ,10	173 ,10	+27 ,00
9	2,665	3,1825	47,15	52,85	190 ,50	162 ,11	+28 ,39
10	3,818	6,020	40,33	59,67	176 ,30	152 ,56	+23 ,74
11	3,353	"	37,25	62,75	172 ,00	148 ,25	+23 ,75
12	2,843	"	33,48	66,52	166 ,80	142 ,87	+23 ,93
13	2,843	"	29,84	70,16	162 ,60	137 ,87	+24 ,73
14	2,403	"	27,01	72,99	158 ,10	133 ,91	+24 ,19
15	2,090	"	20,27	79,73	145 ,30	124 ,47	+20 ,93
16	1,770	"	17,75	82,25	140 ,60	120 ,95	+19 ,65
17	1,219	"	12,65	87,35	126 ,60	113 ,81	+12 ,79
18	0,818	"	9,65	90,35	119 ,10	109 ,61	+ 9 ,49
19	0,6037	"	6,03	93,97	108 ,10	104 ,54	+ 3 ,56
20	0,3625	"	3,32	96,68	102 ,10	100 ,74	+ 1 ,36
21	0,1940	11,87	1,54	98,46	98 ,61	98 ,16	+ 0 ,45
22	0,1749	12,33	1,14	98,86	98 ,00	97 ,69	+ 0 ,31
23	0,1339	11,87	0,38	99,62	96 ,66	96 ,63	+ 0 ,03
24	0,0429	11,87	—	100,00	96 ,10	—	—

III. *Carbazolo e antracene.*

	Sostanza impiegata		Molecole in 100		Punto di congelamento		Differenze
	Carbazolo gr.	Antracene gr.	Carbazolo	Antracene	osservato	calcolato secondo Küster	
1	6,72	—	100,00	—	236°,00	—	—
2	„	0,1831	97,51	2,49	234 ,80	235°,42	— 0°,63
3	„	0,3661	95,14	4,86	233 ,70	234 ,89	— 1 ,19
4	„	0,5731	92,60	7,40	232 ,45	234 ,30	— 1 ,85
5	„	1,0037	87,72	12,28	230 ,30	233 ,18	— 2 ,88
6	3,95	1,2700	76,83	23,17	226 ,10	230 ,68	— 4 ,58
7	„	1,7655	70,47	29,53	223 ,60	229 ,21	— 5 ,61
8	„	2,3097	64,42	35,42	221 ,10	227 ,86	— 6 ,76
9	„	2,9121	59,12	40,88	218 ,95	226 ,60	— 6 ,65
10	„	4,1121	50,60	49,40	218 ,80	224 ,64	— 5 ,84
11	„	4,7025	47,24	52,76	218 ,20	223 ,87	— 5 ,67
12	„	5,3385	44,10	55,90	217 ,70	223 ,15	— 5 ,45
13	3,1670	5,21	39,32	60,68	218 ,30	221 ,04	— 2 ,74
14	2,5420	„	34,21	65,79	218 ,00	220 ,86	— 2 ,86
15	1,9600	„	28,62	71,38	216 ,70	219 ,58	— 2 ,88
16	1,3720	„	21,91	78,09	216 ,20	218 ,03	— 1 ,83
17	0,7458	„	13,22	86,78	214 ,40	216 ,04	— 1 ,64
18	0.3510	„	6,70	93,30	213 ,90	214 ,54	— 0 ,64
19	0,1590	„	3,15	96,85	213 ,20	213 ,72	— 0 ,52
20	—	„	—	100,00	213 ,00	—	—

IV. Solvente : *Antracene*, fonde a 213°.

	Difenilamminina $C_{12}H_{11}N = 169$				Acetanilide $C_8H_9ON = 135$			
	concentraz. riferite a 100 parti in peso di solvente	abbassamenti termometrici	depressione molecolare	media	concentrazioni	abbassamenti termometrici	depressione molecolare	media
3	2,807	2°,00	120,32		2,413	2°,25	125,87	
2	5,491	3 ,75	116,33	116.79	4,851	4 ,20	116,91	116,53
1	8,540	5 ,75	113.73		7,620	6 ,00	106,29	

V. Solvente : *Carbazolo*, fonde a 236°,10.

	Difenilammina $C_{12}H_{11}N = 169$				Acetanilide $C_8H_9ON = 135$			
	concentrazioni	abbassamenti termometrici	depressione molecolare	media	concentrazioni	abbassamenti termometrici	depressione molecolare	media
1	2,5010	1°,90	128,00		2,602	2°,45	127,10	
2	5,1210	3 ,76	124,10	124,20	5,278	4 ,80	122,70	123,00
3	7,5522	5 ,38	120,30		8,492	7 ,50	119,20	

Questi risultati mostrano, che effettivamente le soluzioni di fenantrene in antracene e in carbazolo, e di antracene in carbazolo, si comportano nel congelare come vere mescolanze isomorfe, le quali però, come si prevedeva, non congelano uniformemeute. Il carbazolo e l'antracene pel loro punto di fusione notevolmente più alto di quello del fenantrene tendono a solidificarsi prima di esso. Perciò, se si rappresenta graficamente il fenomeno [1], le temperature di congelamento delle singole miscele invece di trovarsi sulla linea retta, che unisce i punti di fusione delle due sostanze costituenti la mescolanza, cadono quasi tutte al disopra di essa e la linea, che li congiunge risulta essere una curva, che volge la sua concavità verso la retta medesima. Anche il termometro indica, che la soluzione congela in modo irregolare dacchè; quando si è ottenuto un lieve sovraraffreddamento della soluzione, esso sale di poco, resta un istante stazionario e poi continua a discendere finchè quasi tutta la massa è solidificata. Per tale motivo le letture delle temperature di congelamento, specialmente a concentrazioni forti non sono facili a farsi nè si hanno sempre valori costanti : io ho sempre notato le temperature più alte osservate, cioè quelle segnate dal termometro quando, il che non è sempre agevole, riescivo ad ottenere un piccolo sovraraffreddamento della miscela fusa.

[1] Prendendo come ascisse il numero di molecole di una delle sostanze contenute in 100 molecole di miscela e come ordinate le temperature di congelamento.

Le mescolanze di carbazolo ed antracene, costituite di corpi, che fondono a temperature non molto diverse, danno origine nel congelare a separazioni di miscele solide nelle quali prevale sempre l'antracene, benchè fonda più basso, probabilmente in causa di una maggiore attitudine a cristallizzare. Perciò le temperature di congelamento osservate sono sempre minori di quelle calcolate secondo le regole di mescolanze e si trovano su una curva la quale è al disotto della retta, che unisce le temperature di fusione dei due corpi. Considerando frattanto la miscela di queste due sostanze, vediamo, che già alla concentrazione del 3 per cento circa, il carbazolo innalza il punto di fusione dell'antracene, abbenchè nella prima separazione solida questo prevalga e conseguentemente sia assai poco concentrata la soluzione solida, che si separa.

Prendendo le depressioni termometriche causate dal fenantrene sciolto in antracene, osservate nelle prime quattro miscele, si ottiene per questo solvente una depressione molecolare, che ha rispettivamente i seguenti valori:

	I.	II.	III.	IV.
Conc.ni riferite a 100 p. di antracene	1,9374	2,4614	5,242	7,793
Depressioni molecolari	110,36	119,31	113,72	111,96

Valore medio 114,99

Gli abbassamenti termometrici osservati con l'acetanilide e la difenilammina a concentrazioni corrispondenti a quelle ora notate conducono rispettivamente ad un valore medio uguale a 116,53 e 116,79 ([1]). La differenza tra questi numeri e quelli trovati col fenantrene è, come si vede, assai piccola e cade quasi entro il limite di quelle, che solitamente si osservano impiegando diverse sostanze per determinare la costante di un solvente. Perciò se si esaminassero soltanto gli abbassamenti termometrici causati dal

([1]) Dalle temperature di congelamento di mescolanze di naftalina con antracene eseguito da Miolati (Zeitschrift für phys. Chemie, 9, pag. 649) si deduce per l'antracene una depressione molecolare uguale appena alla metà di quella da me trovata colla difenilammina e coll'acetanilide. Ho creduto di non tener conto delle determinazioni di Miolati, le quali non possono essere molto esatte come già fa osservare l'a., perchè l'antracene fonde ad una temperatura assai prossima a quella a cui bolle la naftalina.

fenantrene sciolto in antracene alle concentrazioni sopra notate si potrebbe crederlo sostanza a comportamento crioscopico normale.

Il solo fatto, che potrebbe fino ad un certo punto indicare l'esistenza di un' anomalia sarebbe l' aumento abbastanza rilevante nella depressione termometrica, che si verifica passando dalla prima concentrazione alla seconda e la conseguente diminuzione nel valore del peso molecolare, che pel fenantrene si troverebbe calcolandolo con la costante teorica. È presumibile, che a concentrazioni assai basse, alle quali non mi fu possibile di operare, l' anomalia del fenantrene sciolto in antracene sia molto più sensibile, mentre il comportamento suo diventa sempre più prossimo al normale con l'aumentare della concentrazione e già quasi lo è alla concentrazione del 2,43 per cento.

Ricorderò qui d' aver quasi sempre verificato, nei casi di comportamento crioscopico anormale dei quali mi sono occupato, che quando la sostanza sciolta aveva punto di fusione più basso del solvente e specialmente se era liquida, ottenevano per essa dei pesi molecolari decrescenti assai rapidamente con le prime concentrazioni.

Ciò rende assai probabile, che in tutti questi casi le soluzioni sfuggendo alla legge generale del congelamento tendano ad uniformarsi alla legge, che vale per le mescolanze isomorfe. Con la teoria delle soluzioni solide di van't Hoff per spiogare la osservata diminuzione del peso molecolare, bisognerebbe ammettere, che nelle successive concentrazioni si separasse allo stato solido una proporzione minore di sostanza disciolta con il solvente. Invece se tali soluzioni ubbidiscono alla legge, che regola il congelamento delle mescolanze isomorfe, l' aumento delle depressioni ci indica indubbiamente, che cresce la concentrazione della soluzione solida separantesi, quando però in questa la sostanza sciolta ha un punto di fusione più basso del solvente. È evidente infatti, nel caso del fenantrene sciolto in antracene, che tanto maggiore è la quantità del primo che congela col secondo, tanto più grande diventa l'abbassamento termometrico che si osserva: e se le mescolanze di fenantrene c antracene congelassero in modo uniforme, se cioè la parte solidificata avesse la stessa composizione di quella, che rimane liquida, allora l'abbassamento termometrico, che si osservorebbo (dovendo essere di gradi 1,17 per una soluzione contenente

in 100 parti in peso, una di fenantrene) sarebbe assai maggiore di quello richiesto dalla legge di Raoult.

Infine calcolando la costante di depressione del carbazolo, considerando il fenantrene come corpo sciolto in esso, si deducono dagli abbassamenti termometrici osservati per le prime tre mescolanze di questi due composti, i valori:

	I.	II.	III.
Concentrazioni in 100 parti di solvente.	2,607	5.60	8,80
Depressioni molecolari	104,48	112,14	99,68
Valore medio		102,10	

In questo caso i numeri trovati si scostano di più dalla costante normale e i pesi molecolari, che si calcolerebbero pel fenantrene sciolto in carbazolo sarebbero abbastanza discosti dai teorici. Ciò è perchè il punto di fusione ancor più elevato del carbazolo promuove, specialmente a deboli concentrazioni, in gran preponderanza il congelamento di quest'ultimo, mentre invece di fenantrene ne cristallizza assai poco. Se esso si separasse in proporzione più notevole la depressione raggiungerebbe il valore teorico e potrebbe sorpassarlo.

Le esperienze ora comunicate e le considerazioni, che se ne deducono sembrano provare, che la teoria di van't Hoff sulle soluzioni solide non dà sempre ragione del perchè si debba ottenere una depressione molecolare minore della teorica in tutti quei casi in cui nel congelamento di una soluzione non vi ha separazione di puro solvente. La contraddizione coi risultati sperimentali si manifesta all'evidenza quando si vuole con essa spiegare il comportamento crioscopico delle mescolanze isomorfe, che pure sono, nel più stretto senso della parola, i migliori esempi di soluzioni solide. E la dimostrazione ideata dal van't Hoff non dà altresì una spiegazione soddisfacente di altre anomalie osservate in questi casi, quali per esempio quella del decrescere o dell'andamento irregolare dei pesi molecolari col variare delle concentrazioni, che si verifica sempre, quando la sostanza sciolta fonde più basso del solvente ed anche meglio quando è liquida (per esempio indene in naftalina).

Io ritengo invece, che ogni qualvolta nel congelamento di una

soluzione cristallizza col solvente parte della sostanza sciolta, la soluzione medesima tende ad uniformarsi alle leggi che rogolano le mescolanze isomorfe. Questa tendenza è la causa, che produce l'eccezione alla legge generale del congelamento, la quale si manifesterà più o meno spiccatamente nei diversi casi, e sulla quale influirà principalmente il punto di fusione delle sostanze sciolte.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Giugno 1884.

Sull'idrato piroantimonioso;

di C. SERONO.

(*Giunta il 22 luglio 1894*).

Facendo bollire trisolfuro di antimonio idrato con soluzione di idrato potassico, aggiungendo al liquido decantato dal kermes che si forma e mantenuto in ebollizione, tanto solfato di rame in soluzione concentrata sino a che l'acido acetico produce in un saggio del liquido filtrato un precipitato bianco invece di giallo, filtrando e precipitando con acido acetico, Fresenius ottenne un corpo che Schaffner (1) caratterizzò come idrato piroautimonioso assegnandogli la formola : $Sb_2O_3 . 2H_2O = H_4Sb_2O_5$.

Io ho ripetuto questa esperienza operando nel modo sopra indicato; il trisolfuro di antimonio l'ho preparato per via umida e poi disseccato a 100°; la soluzione di idrato potassico la impiegai al 25 per °/₀. Il composto ottenuto però non è un idrato del triossido di antimonio, poichè, scaldato in un tubicino, non si fonde nè si sublima nemmeno parzialmente, ma è invece un idrato dell'anidride antimonica, poichè dà jodio libero quando è trattato con joduro potassico ed acido cloridrico (Bunsen).

Ciò risulta in modo non dubbio dalle seguenti analisi che furono fatte sulla sostanza disseccata all' aria fino a che non diminuiva più di peso; pel completo disseccamento occorse circa un mese nella stagione estiva ed un tempo quasi doppio nella invernalo.

(1) Annalen 1844, 51, 182.

L'antimonio fu determinato allo stato di tetrossido e poi calcolato come anidride antimonica, e per assicurarmi dell'assenza di triossido feci l'analisi I per semplice calcinazione della sostanza, e la seconda per calcinazione dopo trattamento con acido nitrico fumante. L'acqua fu calcolata per differenza.

I. gr. 0,6004 di sostanza diedero, per calcinazione, gr. 0,4794 di Sb_2O_4 corrispondenti a gr. 0,5046 di Sb_2O_5;

II. gr. 0,7142 di sostanza diedero, per trattamento con acido nitrico e calcinazione, gr. 0,5714 di Sb_2O_4, corrispondenti a gr. 0,6015 di Sb_2O_5.

Cioè su cento parti:

	I.	II.
Sb_2O_5	84,05	84,23
H_2O	15,95	15,77

Essendo concordanti tra loro queste due determinazioni fatte nei modi diversi già indicati, si conclude anzitutto che la sostanza in esame non deve contenere triossido di antimonio, il quale per la calcinazione senza acido nitrico si sarebbe volatilizzato in parte cagionando una perdita. Inoltre i numeri di sopra conducono alla formola dell'acido ortoantimonico H_3SbO_4 che richiede:

Sb_2O_5 . . .	85,54 (1)
H_2O . . .	14,46

La quantità di ncqua trovata supera invero di circa 1,5 p. $^0/_0$ quella richiesta dalla formola H_3SbO_4. Bisogna però notare che essa varia, in certi limiti, nei prodotti ottenuti da preparazioni diverse; infatti l'acido antimonico ottenuto in un'altra preparazione ne conteneva 14,38 e quello di una terza operazione 16,68 $^0/_0$.

Del resto i diversi chimici che hanno studiato l'acido ortoantimonico, Fremy (2), Geuther (3), Daubrawa (4) e Conrad (5) hanno trovato quantità variabili di acqua nell'acido disseccato all'aria alla temperatura ordinaria.

(1) Peso atomico dell'antimonio = 119,6.
(2) Ann. ch. phys. 1848, [3], **23**, 404.
(3) Journ. prakt. Ch. 1871, **4**, 438.
(4) Annalen, 1877, **186**, 110.
(5) Chem. News, 1879, **40**, 197.

Per spiegare la formazione dell' acido antimonico, si deve ammettere che avvenga una ossidazione. Infatti, nel liquido alcalino proveniente dall'azione dell'idrato potassico sul trisolfuro di antimonio, l' antimonio esiste come composto antimonioso, cioè sotto forma di antimonito e solfoantimonito di potassio; mi sono anzi assicurato per mezzo dell'analisi che l'acido solforico precipita da questa soluzione trisolfuro di antimonio puro (trovato S=28,79 $^0/_0$, calcolato 28,57).

L'azione ossidante dell'ossigeno dell' aria va esclusa, poichè feci un'operazione in atmosfera di idrogeno ed ottenni, anche in questo caso, acido antimonico. L' ossidazione deve quindi esser cagionata dall'ossido ramico, il quale deve trasformarsi in ossido ramoso.

Per dimostrare tale fatto raccolsi il precipitato nero proveniente dall'azione del solfato di rame sulla soluzione alcalina di antimonito e solfoantimonito potassico, lo lavai bene con acqua, poscia con acqua acidulata con acido cloridrico per togliere qualche traccia di ossido ramico, e finalmente lo trattai a freddo con un miscuglio di un volume di acido cloridrico fumante e tre volumi di acqua: restò indisciolto solfuro di rame, ed il liquido filtrato, incoloro, diede, per aggiunta di idrato sodico, abbondante precipitato di idrato ramoso, solubile in eccesso di ammoniaca formando una soluzione incolora che diventò azzurra in contatto dell'aria.

Dal sopra esposto risulta che l'idrato Sb_2O_3, $2H_2O$ non esiste e che, operando nel modo sopra indicato, l'ossido ramico ossida l'antimonito ed il solfoantimonito potassico, desolforando anche questo ultimo; in soluzione si ha in definitiva antimoniato potassico, dal quale l'acido acetico precipita l'acido ortoantimonico.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1894.

Sull'isoundecilamina;

nota di GIACOMO PONZIO.

(*Giunta il 22 luglio 1894*).

Fra le amine primarie della serie alifatica non era finora conosciuta quella contenente il radicale alcoolico secondario $\begin{matrix} C_9H_{19} \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH-$.
In questa nota mi occupo appunto dell'isoundecilamina $CH_3.CH(NH_2).C_9H_{19}$ che ottenni per riduzione della metilnonilchetossima.

Il metilnonilchetone che impiegai nelle mie esperienze fu ricavato per distillazione dell'olio di ruta e bolliva a 230-234^0. Sciolto in alcool e trattato colla quantità teorica di idrossilamina in soluzione acquosa neutra (ottenuta mescolando quantità equivalenti di cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico) e mantenuto per circa 12 ore in ambiente tiepido, si trasforma completamente in metilnonilchetossima $CH_3 . C(NOH) . C_9H_{19}$. Questa, cristallizzata da una miscela a volumi eguali d'acqua e d'alcool, si presenta in lunghi aghi bianchi che si fondono a 45^0; Spiegler ([1]) aveva trovato 42^0.

Gr. 0,4048 di sostanza fornirono 26,5 cc. di azoto (H_0 = 737,4 t = 17^0), ovvero gr. 0,030039.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{23}NO$
Azoto	7,42	7,56

La metilnonilchetossima è solubilissima in tutti i solventi organici puri, insolubile nell'acqua. È assai facilmente volatile col vapore.

Isoundecilamina (2-aminoundecano)

$$CH_3 . CH(NH_2) . C_9H_{19}.$$

Si sciolgono gr. 5 dell'ossima in gr. 80 di acido acetico glaciale addizionato di gr. 15 di acqua, si scalda la soluzione a bagno maria e si aggiunge a poco a poco amalgama di sodio al 4 per $^0/_0$ fino

([1]) Monatshefte, V, 242.

a che, versando in acqua una goccia del liquido, non si osservi nessun intorbidamento. Si separa il mercurio, si aggiunge acqua e idrato potassico fino a reazione fortemente alcalina e si distilla col vapore; il distillato si estrae con etere, la soluzione si dissecca su idrato potassico fuso, si scaccia il solvente e la base si distilla una o due volte.

L'isoundecilamina (2-aminoundecano) è un liquido incoloro, meno denso dell'acqua, nella quale è insolubile, di odore viroso caratteristico e reazione fortemente alcalina. Alla pressione, ridotta a 0^0, di 741 mm., bolle inalterata a $230\text{-}231^0$. Ha una grandissima avidità per l'acqua e per l'anidride carbonica; all'aria si trasforma rapidamente in una massa bianca solida.

Cloridrato di isoundecilamina

$C_{11}H_{23} . NH_2 , HCl.$

Sciogliendo la base in etere anidro, saturando con acido cloridrico gassoso e secco e poi lasciando riposare il liquido per qualche ora, il cloridrato si separa come una massa cristallina bianca, la quale però è solubilissima nell'etere puro. Raccolto e cristallizzato dagli eteri di petrolio, dove è molto solubile a caldo e poco a freddo, lo si ottiene in aghi appiattiti, fusibili senza decomposizione a $83\text{-}84^0$.

Gr. 0,4025 di sostanza fornirono gr. 0,2774 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{23}NH_3Cl$
Cloro	17,04	17,10

Il cloruro di isoundecilammonio è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, non è però deliquescente. La sua soluzione acquosa forma colla soluzione di cloruro mercurico un precipitato bianco al quale (per analogia coi composti di altre basi della stessa serie) si può attribuire la formola $(C_{11}H_{23} . NH_2 , HCl)_2HgCl_2$ e che è solubile già a freddo nell'alcool.

Un eccesso di acido cloridrico aggiunto alla soluzione acquosa del cloridrato, lo precipita allo stato oleoso.

Cloroplatinato di isoundecilamina

$(C_{11}H_{23} . NH_2 , HCl)_2PtCl_4.$

Si separa sotto forma di un precipitato giallo aggiungendo clo-

ruro platinico alla soluzione acquosa del cloruro di isoundecilammonio. Cristallizzandolo dall'alcool, dove si scioglie bene a caldo e poco a freddo, lo si ottiene in lamine gialle, splendenti, le quali scaldate in tubo capillare si anneriscono verso 240° senza fondersi.
Gr. 0,5172 di sostanza fornirono gr. 0,1342 di platino.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $(C_{11}H_{23}.NH_2, HCl)_2PtCl_4$
Platino	25,94	25,83

È insolubile nell'etere, l'acqua lo decompone all'ebollizione mettendo in libertà la base, che distilla col vapore.

Acetilisoundecilamina

$C_{11}H_{23}.(C_2H_3O)$.

Si ottiene aggiungendo alla soluzione eterea della base un piccolo eccesso di anidride acetica : dopo un certo riposo si scaccia l'etere e, per aggiunta d'acqua, si separa un olio che tosto si solidifica in una massa bianca e si cristallizza da una miscela di acqua e alcool a volumi eguali.

L'acetilisoundecilamina si presenta sotto forma di sottilissimi aghi, molto leggieri, fusibili a 58°.

Gr. 0,3371 di sostanza fornirono 18,9 cc. di azoto (H_0 = 747,2, t = 14°) ossia gr. 0,021942.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{27}NO$
Azoto	6,62	6,57

È molto solubile, anche a freddo, in alcool, cloroformio, etere, ligroina; abbastanza a caldo e poco a freddo nella benzina e nel solfuro di carbonio.

Benzoilisoundecilamina

$C_{11}H_{23}.NH(C_7H_5O)$.

Sospendendo gr. 1 di isoundecilamina in gr. 12 di soluzione di idrato sodico al 10 % raffreddata in ghiaccio, ed aggiungendo a

poco a poco gr. 2 di cloruro di benzoile, si precipita subito la benzoilisoundecilamina che raccolta e cristallizzata due volte dagli eteri di petrolio si ottiene in finissimi aghi molto leggieri, fusibili ad 84°.

Gr. 0,3826 di sostanza fornirono 15,9 cc. di azoto ($H_0 = 746,2$, $t = 14^0$) ossia gr. 0,018434.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{29}NO$
Azoto	4,81	5,09

È solubile anche a freddo nell'etere e nell'alcool, si scioglie bene a caldo e poco a freddo nel cloroformio e nella benzina.

Benzilidenisoundecilamina

$C_{11}H_{33} . N : CH . C_6H_5.$

Se si mescolano quantità equimolecolari di isoundecilamina e di aldeide benzoica sciolte in etere, dopo un certo tempo il liquido comincia ad intorbidarsi per formazione d'acqua, la quale finisce per raccogliersi al fondo del recipiente. Decantando poi la soluzione eterea, seccandola su solfato sodico fuso, scacciando il solvente e frazionando il residuo nel vuoto, si ottiene la benzilidenisoundecilamina come un liquido incoloro, di odore debole di mandorle amare, solubile negli ordinari solventi, insolubile nell'acqua, della quale è meno denso.

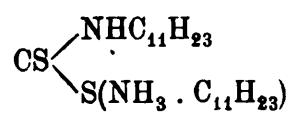
Alla pressione ordinaria comincia a decomporsi verso 270° svolgendo ammoniaca; alla pressione di 17 mm. di mercurio bolle invece alla temperatura costante di 197-198°.

I. gr. 0,2046 di sostanza bruciata con cromato di piombo, fornirono gr. 0,6249 di anidride carbonica e gr. 0,2089 di acqua;

II. gr. 0,5879 di sostanza fornirono 28,2 cc. di azoto ($H_0 = 742,1$, $t = 13^0$), ossia gr. 0,032712.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{18}H_{29}N$
	I.	II.	
Carbonio	83,24	—	83,39
Idrogeno	11,38	—	11,19
Azoto	—	5,56	5,40

Isoundecilditiocarbamato di isoundecilammonio

Si prepara sciogliendo l'isoundecilamina nell'etere e trattandola con solfuro di carbonio fino a che sia scomparsa la reazione alcalina. Dopo circa 12 ore si distilla l'etere e si ottiene così un olio che a freddo si solidifica in una massa giallognola di odore spiacevole. Il composto si purifica cristallizzandolo parecchie volte dall' etere anidro in cui è solubilissimo a caldo e da cui si deposita lentamente a freddo, e lo si ottiene allora sotto forma di prismetti bianchi che si fondono a 66°.

Gr. 0,4107 di sostanza fornirono 23 cc. d'azoto (H_0=734,2, t=15°), ossia gr. 0,026168.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{50}N_2S_2$
Azoto	6,37	6,69

Il ditiocarbamato non è stabile se non quando è purissimo, quello ottenuto da amina non abbastanza pura si altera spesso lentamente da sè ingiallendo e trasformandosi, con svolgimento di idrogeno solforato, nella tiourea diisoundecilica.

È molto solubile anche a freddo in tutti i solventi organici, insolubile nell'acqua.

α-diisoundeciltiocarbamide

$$CS\begin{cases} NH\ .\ C_{11}H_{23} \\ NH\ .\ C_{11}H_{23} \end{cases}$$

Si ottiene facendo bollire l' isoundecilditiocarbamato di isoundecilammonio con alcool fino a che si sviluppa idrogeno solforato; ovvero, più rapidamente, scaldando in tubo chiuso per alcune ore a 100° il ditiocarbamato con alcool. Cristallizzata dall' alcool si presenta sotto forma di laminette splendenti, che si fondono a 50-51°.

I. gr. 0,2782 di sostanza fornirono 18 cc. di azoto (H_0 = 733,5, t = 11°), ossia gr. 0,020785;

II. gr. 0,3063 di sostanza fornirono gr. 0,1920 di solfato di bario col metodo di Carius.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{23}H_{48}N_2S$
	I.	II.	
Azoto	7,47	—	7,29
Solfo	—	8,60	8,38

L'α-diisoundeciltiourea è assai solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool e nell'acetone; solubile anche a freddo nell'etere, cloroformio, ligroina e benzina; insolubile nell'acqua.

Come ho già accennato, questa tiourea si forma anche per decomposizione spontanea dell'isoundecilditiocarbamato di isoundecilammonio.

Platoso-diisoundeciltiocarbamide

$PtCl_2$, $4CSN_2H_2(C_{11}H_{23})_2$

Questo composto fu preparato secondo le indicazioni di Kurnakoff ([1]) sciogliendo la tiourea in alcool e trattandola colla quantità teorica di cloroplatinito di potassio sciolto in poca acqua. In tal modo si osserva subito la formazione di un precipitato roseo, probabilmente di $PtCl_2$, $2CSN_2H_2(C_{11}H_{23})_2$, il quale, riscaldando il liquido all'ebollizione, si scioglie a poco a poco dando una soluzione di un colore giallo puro. Per raffreddamento non si può però avere il composto allo stato cristallizzato; esso fu ottenuto svaporando il solvente e lavando il residuo prima con una miscela bollente d'acqua e alcool a volumi eguali (dove è insolubile) e poi con acqua, e ciò allo scopo di eliminare la tiourea rimasta inalterata ed il cloruro potassico.

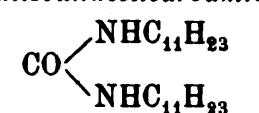
Il platosoderivato è una polvere ranciata, solubilissima in tutti i solventi organici; si fonde verso 60°.

Gr. 0,4759 di sostanza fornirono gr. 0,0547 di platino.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $PtCl_2$, $4CSN_2H_2(C_{11}H_{23})_2$
Platino	10,49	10,77

([1]) J. Russ. phys. chem. Ges. XXV, 565.

α-diisoundecilcarbamide

Si ottiene desolforando la corrispondente tiourea in soluzione alcoolica con ossido di mercurio giallo, di fresco precipitato. Cristallizzata due volte dall'alcool, in cui è assai solubile a caldo, si separa a freddo in aghi appiattiti splendenti, fusibili a 94-95^0.

I. gr. 0,1987 di sostanza fornirono gr. 0,5478 di anidride carbonica e gr. 0,2378 di acqua;

II. gr. 0,2168 di sostanza fornirono 14 cc. di azoto ($H_0 = 746,3$, $t = 12^0$), ossia gr. 0,016388.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{23}H_{48}N_2O$
	I.	II.	
Carbonio	75,18	—	75,00
Idrogeno	13,29	—	13,04
Azoto	—	7,55	7,60

La diisoundecilcarbamide è assai solubile a caldo e poco a freddo nell'acetone e nella benzina, solubile anche a freddo negli eteri di petrolio e nel cloroformio, insolubile nell'aoqua.

Isoundeciltiocarbimide

$$C_{11}H_{23} . N : CS$$

È noto dai lavori di Hofmann che i sali mercurici degli alchilditiocarbamati forniscono per l'azione del vapor d'acqua la oorrispondente alchitiocarbimide, secondo la reazione generale:

$$(NHR . CS_2)_2Hg = 2RN : CS + HgS + H_2S .$$

Allo scopo di stabilire le condizioni di miglior rendimento in senfolo, ho fatto una serie di esperienze che ritengo opportuno di riferire per disteso, poichè forniscono sull'argomento dei dati pratici non certo prevedibili.

Tentai dapprima di studiare il modo di comportarsi dell'isoun-

decilditiocarbamato di mercurio col vapor d' acqua, ma non potei ottenere il sale allo stato puro, poichè, dopo precipitazione in soluzione alcoolica e prolungato lavamento con alcool, conteneva circa l' 1 per $^0/_0$ di cloro.

Mi limitai quindi a studiare la reazione operando nei due modi seguenti.

I. Gr. 10 di isoundecilamina si trasformano in isoundecilditiocarbamato di isoundecilammonio nella maniera già indicata ed il composto ottenuto per svaporamento dell' etere e dell' eccesso di solfuro di carbonio, si scioglie, mentre è ancora liquido, in poco alcool e si tratta con una soluzione alcoolica di gr. 3,9 di cloruro mercurico, vale a dire colla quantità teorica di $HgCl_2$ calcolata secondo le seguenti equazioni:

$$(1) \quad 4C_{11}H_{23}\,.\,NH_2 + 2CS_2 = 2CS\begin{cases} NH\,.\,C_{11}H_{23} \\ S(NH_3\,.\,C_{11}H_{23}) \end{cases}$$

$$2) \quad 2CS\begin{cases} NH\,.\,C_{11}H_{23} \\ S(NH_3C_{11}H_{23}) \end{cases} + HgCl_2 = \begin{matrix} CS\begin{cases} NHC_{11}H_{23} \\ \end{cases} \\ \quad S_2Hg \\ CS\begin{cases} \\ NHC_{11}H_{23} \end{cases} \end{matrix} + 2C_{11}H_{23}NH_3\,.\,Cl$$

Senza separare il precipitato giallognolo formatosi, si aggiunge acqua e si distilla in corrente di vapore, per il che la massa si fonde, si annerisce rapidamente, mentre si svolge un po' di idrogeno solforato. Quando non passano più goccioline oleose si estrae il distillato con etere, la soluzione si lava bene con acqua, si secca su cloruro calcico e si svapora. Si ottengono così gr. 2 di isoundecilsenfolo, però molto impuro.

Nel pallone a distillazione restano, sospesi nel liquido, il solfuro di mercurio ed una sostanza che, estratta con alcool bollente, fu riconosciuta al punto di fusione 50-51° come diisoundeciltiourea. Pesa gr. 3,5; all'analisi diede N = 7,19 per $^0/_0$, mentre la formola $CS\,.\,N_2H_2(C_{11}H_{23})_2$ richiede N=7,29. Dal liquido acquoso si ottengono, per svaporamento a bagno maria, gr. 6 di cloridrato di isoundecilamina che, cristallizzato dagli eteri di petrolio, si fonde ad 83-84° e che corrisponde a circa 5 gr. di base.

Impiegando adunque per 4 molecole di isoundecilamina 1 mole-

cola di cloruro mercurico, la metà della base (in conformità alle equazioni scritte sopra) resta nel liquido allo stato di cloridrato, si forma il 31 per $^0/_0$ della quantità teorica di isoundecilsenfolo, e quantità rilevante di diisoundeciltiourea.

II. Gr. 10 di amina si trasformano, come al solito, in ditiocarbamato, questo si scioglie in alcool e si tratta con una soluzione alcoolica di gr. 7,9 di cloruro mercurico, vale a dire con una quantità di $HgCl_2$ doppia di quella richiesta dalle equazioni (1) e (2). Si forma subito un abbondante precipitato biancastro, il quale si può ritenere costituito da una miscela di isoundecilditiocarbamato di mercurio e del composto doppio che il cloridrato di isoundecilamina forma col cloruro mercurico.

$$2NHC_{11}H_{23} . CS_2 . NH_3 . C_{11}H_{23} + 2HgCl_2 =$$
$$= (NHC_{11}H_{23} . CS_2)_2Hg + (C_{11}H_{23} . NH_2 , HCl)_2HgCl_2 .$$

Si aggiunge acqua e si distilla senz'altro col vapore: il precipitato dapprima ingiallisce e poi a poco a poco annerisce senza fondersi e senza svolgere neanche traccia di idrogeno solforato. Cessata la distillazione del senfolo (la quale è molto lenta) si estrae il distillato con etere, si secca la soluzione su cloruro calcico e si svapora il solvente. Si ottengono così gr. 5,7 di isoundeciltiocarbimide quasi pura, con un rendimento che è il 90 p. $^0/_0$ del teorico. Nel pallone a distillazione rimangono sospesi nel liquido, e mescolati con solfuro di mercurio dal quale si separano con alcool, gr. 0,4 di diisoundecilurea fondente a 94^0; della tiourea corrispondente non si forma nemmeno traccia. Dal liquido acquoso si ricupera, per distillazione con idrato potassico, la metà della base adoperata.

Da queste esperienze risulta, in modo evidente, la convenienza di impiegare nella preparazione del senfolo dall' amina, il doppio del cloruro mercurico richiesto dalla teoria, senza tema che questo désolfori una quantità notevole di senfolo, vale a dire lo trasformi in dialchilurea. Operando in tali condizioni si ha inoltre il vantaggio di evitare lo svolgimento di idrogeno solforato.

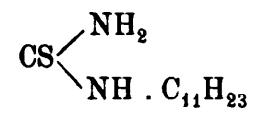
L'isoundeciltiocarbimide è un liquido incoloro, meno denso dell'acqua ed il quale non possiede che in grado molto debole l'odore caratteristico delle essenze di senape. Scaldato alla pressione

ordinaria comincia a distillare verso 270°, decomponendosi parzialmente con produzione di idrogeno solforato; invece a 17 mm. di mercurio bolle inalterato a 163-164°.

Gr. 0,2398 di sostanza fornirono gr. 0,2668 di solfato di bario, col metodo di Carius.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{23}NS$
Solfo	15,27	15,02

Monoisoundeciltiocarbamide

Si prepara lasciando a sè stesso per alcuni giorni un miscuglio di senfolo con ammoniaca alcoolica, ovvero, più rapidamente, scaldando in tubo chiuso le stesse sostanze per alcune ore in bagno d'acqua bollente. La monotiourea si cristallizza poi dall'alcool, dove è assai solubile a caldo e da cui si separa a freddo in tavole raggruppate, splendenti, fusibili a 95°.

Gr. 0,3086 di sostanza fornirono 39 cc. di azoto ($H^0 = 742,2$, $t = 14^0$), ossia gr. 0,045002.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{26}N_2S$
Azoto	11,82	12,07

Si scioglie bene a caldo e poco a freddo nell'etere, nel solfuro di carbonio e nella benzina; è molto solubile nell'acetone e nel cloroformio, pochissimo negli eteri di petrolio, anche bollenti, insolubile nell'acqua.

La *platoso-monoisoundeciltiocarbamide* $PtCl_2$, $4CSN_2H_3(C_{11}H_{23})$ fu preparata mescolando le quantità teoriche di monotiourea sciolta in alcool e di cloroplatinito di potassio in pochissima acqua. Si forma subito un precipitato roseo il quale, scaldando, a poco a poco scompare e si finisce per avere un liquido giallo da cui, per raffreddamento, si separa il composto platinoso. Questo si lava prima con acqua e poi con etere, per liberarlo dal cloruro potas-

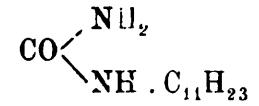
sico e dalla tiourea inalterata, poi si cristallizza dall' alcool dove è assai solubile a caldo e da cui, a freddo, si deposita lentamente in croste di un color giallo puro, ma prive di aspetto cristallino. Si fonde verso 200° in un liquido rosso, rammolendosi alcuni gradi prima.

Gr. 0,2831 di sostanza fornirono gr. 0,0468 di platino.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $PtCl_2$, $4CSN_2H_3(C_{11}H_{23})$
Platino	16,52	16,37

È perfettamente insolubile nell'acqua ed i tutti i solventi organici, eccettuato l'alcool.

Monoisoundecilcarbamide

Trattando la soluzione della monotiourea con ossido di mercurio giallo di fresco precipitato, si osserva, già a freddo, un sensibile annerimento. Si completa la reazione col riscaldamento e si cristallizza il prodotto dall'etere, dove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo. La monoisoundecilcarbamide si presenta allora in laminette splendenti, leggierissime, le quali si fondono a 127°.

Gr. 0,2189 di sostanza fornirono gr. 0,5422 di anidride carbonica e gr. 0,2450 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{26}N_2O$
Carbonio	67,55	67,29
Idrogeno	12,43	12,10

È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'acetone e nella benzina, pochissimo solubile negli eteri di petrolio.

Isoundecilfeniltiosemicarbazide

$C_{18}H_{31}N_3S$

Mescolando soluzioni alcooliche equimolecolari di senfolo e di

fenilidrazina e scaldando all'ebollizione, si deposita, dopo raffreddamento, una massa microcristallina che si rammollisce verso 80° e si fonde completamente soltanto verso 100°. Cristallizzandola ripetutamente dall'alcool va assumendo forma cristallina evidente, mentre il punto di fusione si innalza; dopo numerose cristallizzazioni (una diecina) la si ottiene in laminette splendenti, fusibili a 109° senza prima rammollirsi, e che dànno una soluzione alcoolica incolora. Allo stesso risultato si arriva prontamente facendo bollire con una goccia di acido cloridrico la soluzione alcoolica, gialla, della sostanza primitiva.

Conformemente alle esperienze di Markwald [1], nella sostanza che si rammollisce verso 80° deve prevalere la forma labile α della isoundecilfeniltiosemicarbazide, mentre quella fusibile a 109° rappresenta la forma stabile β dello stesso corpo; ai due stereoisomeri appartengono quindi rispettivamente le formole:

$$\begin{array}{l} C_{11}H_{23}\,.\,NH\,.\,C\,.\,SH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5\,.\,NH\,.\,N \end{array} \quad e \quad \begin{array}{l} C_{11}H_{23}\,.\,NH\,.\,C\,.\,SH \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

La β-isoundecilfeniltiosemicarbazide è insolubile nell'acqua; molto solubile a caldo e poco a freddo negli eteri di petrolio, solubile negli altri solventi organici.

Gr. 0,1973 di sostanza fornirono 22,6 cc. di azoto ($H_0 = 741,6$, $t = 20^0$), ossia gr. 0,025436.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{31}N_3S$
Azoto	12,89	13,08

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1894.

---

(1) Berichte XXV, 3098.

Sulla costituzione dell'acido ossibeenico (chetobeenico);

di M. FILETI e G. BALDRACCO.

(*Giunta il 29 luglio 1894*).

In una memoria sull'acido ossibeenico ottenuto per l'azione dell'acido solforico concentrato sull'acido clorobrassidinico secondo l'equazione :

$$C_{22}H_{41}ClO_2 + H_2O = C_{22}H_{42}O_3 + HCl,$$

uno di noi ([1]) disse che non si poteva stabilire con sicurezza so a questo corpo spettasse la formola chetonica ovvero quella d'un anidroacido, che però la resistenza verso l'acido cloridrico e la facilità colla quale dà un' ossima parlavano piuttosto a favore della formola chetonica. Aggiunse inoltre che la costituzione di questo composto si potea determinare fondandosi su considerazioni stereochimiche. Infatti, se l'acido ossibeenico, che si ottiene dal clorobrassidinico per assorbimento di una molecola d'acqua ed eliminazione di una di acido cloridrico, è un anidroacido, esso deve avere una configurazione centrisimmetrica :

```
C8H17—C—Cl                         H—C—C8H17
       ||           ----▷             | >O
(C12H23O2)—C—H               (C12H23O2)—C—H
```

e deve essere isomero e non identico con quello che si dovrebbe ottenere dall'acido cloroerucico : .

```
C8H17—C—Cl                         H—C—C8H17
      ||            ----▷             : >O
   H—C—(C12H23O2)                  H—C—(C12H23O2)
```

Invece, se l'acido ossibeenico è un acido chetonico, si dovrà avere lo stesso composto sia partendo dall'acido clorobrassidinico che dal cloroerucico.

Noi abbiamo ora fatto agire l'acido solforico sul cloroerucico, ed ottenuto un acido ossibeenico identico con quello precedente-

([1]) Fileti, Gazz. chim. 1893, **23**, II, 398.

mente preparato; sicchè non resta più dubbio che esso sia un acido chetonico, e gli va attribuito il nome più razionale di acido chetobeenico usato già da Baruch (1).

A gr. 5 di acido monocloroerucico, furono aggiunti gr. 150 di acido solforico concentrato commerciale. La reazione va nello stesso modo di quella già descritta per l'acido monoclorobrassidiuico ma è più lenta: si agita di tanto in tanto e, dopo 5 o 6 ore, si versa in molta acqua la soluzione rosso bruna e si cristallizza dall'alcool l'acido chetobeenico che si precipita perfettamente bianco e fioccoso.

Si può anche scaldare la soluzione solforica una mezz'ora a bagno maria prima di versarla in acqua, con che non cambia nè il rendimento nè la purezza dell'acido. Si ottengono gr. 3,8 di prodotto puro invece di 4,7 richiesti dalla teoria.

L'acido monobromoerucico dà pure, per azione molto prolungata dell' acido solforico a freddo, lo stesso acido chetobeenico, ma il prodotto che si ottieno è impuro ed il rendimento non buono.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1894.

Sul 2,3-undecadione;

di M. FILETI e G. PONZIO.

(*Giunta il 29 luglio 1894*).

Come avevamo detto nella memoria sull' ossidazione dell' acido erucico (2), era nostra intenzione di studiare il dinitrononano preparandolo dal metilnonilchetone per azione dell' acido nitrico. Chiozza (3) in tal modo aveva precisamente ottenuto il dinitrononano assieme ad un olio neutro del quale non studiò la natura; Alexejeff (4) arrivò più tardi allo stesso risultato.

Noi ci siamo accorti che il dinitrononano non rappresenta il

(1) Berichte 1894, XXVII, 176.
(2) Gazz. chim. 1893, **23**, II, 382.
(3) Comptes rendus 1852, **35**, 797.
(4) Zeit. f. Chemie 1865, 736.

prodotto principale della reazione, il quale invece trovasi nella parte oleosa che resta dopo aver separato il dinitrocarburo allo stato di sale potassico; questo olio è costituito infatti da un dichetone, mescolato con metilnonilchetone inalterato.

L' azione dell' acido nitrico sul metilnonilchetone è stata anche studiata da Hell e Kitrosky (1); questi chimici non osservarono la formazione del dinitrononano e del dichetone ed ottennero invece, per distillazione frazionata, un liquido bollente a 212° che ritennero come il nitrile dell' acido nonilico. Noi però operando, come H. e K., con acido nitrico della concentrazione 1,2 e separando il dinitrononano con carbonato potassico nel modo che sarà descritto in seguito, abbiamo ottenuto un olio che conteneva soltanto traccio di composti azotati.

Le condizioni nelle quali abbiamo esperimentato sono le seguenti. Gr. 5 di metilnonilchetone (bollente a 230-234°) si scaldano a bagno maria con gr. 20 di acido nitrico (d=1,2); tosto comincia la reazione con svolgimento di pochi vapori rossi, cessato il quale, vale a dire dopo circa $^1/_4$ d' ora, si getta la massa in acqua, si lava ripetutamente l'olio soprastante e si distilla col vapore. Resta nel pallone un po' di olio bruno, del quale non ci siamo occupati, mentre passa un liquido oleoso, giallo, più leggiero dell' acqua. Questo si mette in un imbuto a robinetto con dell' acqua e dell'etere, si agita ripetutamente con soluzione di carbonato potassico fino a reazione fortemente alcalina e si lascia in riposo. Si separa la soluzione alcalina acquosa sottostante e si getta su filtro la soluzione eterea che contiene in sospensione il sale potassico del dinitrononano, del quale un'altra piccola porzione si separa dalle acque alcaline per il riposo.

Il liquido alcalino si acidifica con acido cloridrico e si distilla col vapore: questo trasporta acido nonilico che, sciolto in ammoniaca, si precipita allo stato di sale calcico il quale si cristallizza una o due volte dall'alcool (trovato: acqua 4,47, calcio 10,48 $^0/_0$; calcolato per $(C_9H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$: acqua 4,81, calcio 10,75 $^0/_0$).

Dalla soluzione eterea si distilla il solvente, il residuo liquido giallo, si scioglie in alcool e si tratta con una soluzione acquosa di circa l'egual peso (grande eccesso) di cloridrato d'idrossilamina

(1) Berichte 1891, **24**, 985.

addizionato della quantità equivalente di carbonato sodico [1]. Il tutto si lascia un giorno in luogo tiepido, si distilla l'alcool, si aggiunge acqua al residuo, si raccoglie la massa solida che si separa e, dopo disseccamento all'aria, si comprime fra carta e si agita lungamente a freddo con eteri di petrolio: resta indisciolta la diossima del dichetone che, dopo due cristallizzazioni dall'alcool acquoso, è perfettamente pura e si fonde a 162°. Dalla soluzione petrolica per distillazione del solvente si ottiene l'ossima del metilnonilchetone che non prese parte alla reazione e che si purifica cristallizzandola da una miscela a volumi eguali di acqua e di alcool, da cui si separa in lunghi aghi fusibili a 45° (trovato: azoto 7,42, calcolato per C_9H_{19}—C(NOH)—CH_3, 7,56 %). Estraendo con etere le carte che servirono a spremere il miscuglio delle ossime e ripetendo il trattamento di sopra, si può ricavare ancora un po' di diossima.

Da gr. 100 di metilnonilchetone si ottengono circa:

gr. 11 di dinitrononanpotassio,
gr. 22 di diossima del dichetone,
gr. 25 di metilnonilchetossima,
gr. 20 di nonilato di calcio,

oltre ad un po' di acido acetico che abbiamo riscontrato nelle acque nitriche di lavatura del prodotto di ossidazione.

Risultati meno buoni si hanno con acido nitrico più concentrato; infatti in una esperienza eseguita con acido commerciale (d=1,38), col quale l'ossidazione avviene molto energicamente, si ottennero circa gr. 4 di dinitrononanpotassio, gr. 9 di diossima del dichetone, gr. 2 di metilnonilchetossima e gr. 34 di nonilato di calcio.

2,3-undecadione

CH_3—CO—CO—$(CH_2)_7$—CH_3.

Facendo bollire la diossima con acido solforico al 15 % si ottiene la monossima mescolata qualche volta con poco dichetone.

[1] Nelle esperienze preliminari operavamo col metodo di Auwers, cioè con cloridrato di idrossilamina ed un grande eccesso di idrato potassico: abbiamo abbandonato questo processo quando ci siamo accorti di avere per le mani un α-dichetone, quindi alterabile da eccesso di alcali.

Quantità rilevanti di dichetone si formano invece distillando la diossima, in una corrente di vapore, con acido solforico al 40 %, e mantenendo costante il livello del liquido nel pallone; ma anche in questo caso non si ha un prodotto puro, poichè contiene monossima dalla quale riesce impossibile separarlo.

Il dichetone si può però ottenere adoperando il metodo di Manasse (1), vale a dire per l'azione del nitrito d'amile sull'isonitrosochetone. Si scalda la monossima in tubi chiusi per 10 ore a 100° con una molecola e mezza di nitrito di amile e si distilla nel vuoto il contenuto dei tubi. Passa prima dell'alcool amilico, e poi, alla pressione di 17 mm. attorno alla temperatura di 120°, distilla il dichetone come un liquido giallo che dà vapori anch'essi gialli. A causa della piccola quantità di sostanza non abbiamo però potuto avere il dichetone allo stato puro.

Distillato alla pressione ordinaria si decompone; trattato con un eccesso di cloridrato d'idrossilamina e carbonato sodico, si trasforma nella diossima fondente a 162°. Non colora la soluzione solforosa di fucsina.

2,3-undecadiondiossima

$$CH_3—C(NOH)—C(NOH)—(CH_2)_7—CH_3.$$

Si prepara nel modo che è stato avanti indicato, cioè trattando con eccesso di idrossilamina il prodotto della nitrazione del metilnonilchetone. Cristallizza dall'alcool acquoso in lamine splendenti, fusibili a 162°, molto solubili nei solventi ordinari, quasi insolubili negli eteri di petrolio. È difficilmente volatile col vapor d'acqua.

Gr. 0,2934 di sostanza fornirono gr. 0,6642 di anidride carbonica e gr. 0,2768 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{22}N_2O_2$
Carbonio	61,73	61,68
Idrogeno	10,48	10,28

Si scioglie negli idrati alcalini dando un soluto incoloro dal quale

(1) Berichte 21, 2176.

l'etere la asporta completamente; si scioglie anche negli acidi cloridrico e solforico concentrati, ma l'acqua la riprecipita inalterata. Bollita con acido solforico diluito dà la monossima.

Isonitrosometilnonilchetone

$$CH_3—CO—C(NOH)—(CH_2)_7—CH_3.$$

Si ottiene scaldando in apparecchio a ricadere la diossima con acido solforico al 15 % per 24 ore, cioè fino a che la massa diventi completamente solubile a freddo negli eteri di petrolio. Siccome la diossima è bagnata difficilmente dall'acqua, così conviene scioglierla prima in una piccolissima quantità d'alcool ed aggiungere alla soluzione l'acido solforico diluito: in tal modo si precipita fioccosa e più facilmente intaccabile dall'acido. Nella soluzione acquosa si può riscontrare l'idrossilamina. L'isonitrosochetone si purifica per cristallizzazione da una miscela a volumi eguali di acqua e d'alcool.

Gr. 0,2622 di sostanza fornirono gr. 0,6401 di anidride carbonica e gr. 0,2515 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{21}NO_2$
Carbonio	66,57	66,38
Idrogeno	10,67	10,55

Lo stesso composto si ottiene adoperando il metodo di Claisen e Manasse [1], modificato nel modo seguente a causa della facilità colla quale l'etere asporta l'isonitrosochetone dalla sua soluzione alcalina.

Ad un miscuglio di gr. 5 di metilnonilchetone con 2 cc. di acido cloridrico fumante, si aggiungono a goccia a goccia nel modo indicato nella memoria sopra citata gr. 3,4 di nitrito d'amile. Finita la reazione, il liquido si lava con acqua, si agita una diecina di volte con soluzione di idrato potassico all'1 %, nella quale alla fine resta indisciolta una sostanza resinosa mescolata col metilnonilchetone inalterato. Le prime soluzioni potassiche, colorate in

(1) Berichte **22**, 526.

bruno, conviene estrarle con etere (che trasporta l' alcool amilico e l'isonitrosochetone) scacciare il solvente e distillare frazionatamente il residuo con vapor d'acqua, con che passa prima l'alcool amilico e poi l'isonitrosochotone che si solidifica. Dalle successive soluzioni potassiche, gialle, si precipita con acido cloridrico l'isonitrosochetone, e lo si distilla col vapore. Il prodotto solido, raccolto su filtro, si dissecca all'aria e si comprime fra carta; in questo stato l' isonitrosometilnonilchetone è perfettamente bianco e rappresenta circa il 30 % del metilnonilchetone impiegato. Si purifica per cristallizzazione dall'alcool acquoso.

Gr. 0,2764 di sostanza fornirono gr. 0,6730 di anidride carbonica e gr. 0,2668 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{21}NO_2$
Carbonio	66,40	66,38
Idrogeno	10,72	10,55

L'isonitrosochetone ottenuto sia con questo metodo che col precedente è solubilissimo in tutti i solventi organici; è pure solubile negli alcali con colorazione gialla e dalla soluzione, anche fortemente alcalina è asportato completamente dall' etere. Si scioglie a caldo nella soluzione di carbonato sodico con colorazione gialla, pel raffreddamento però la soluzione si scolora e l' isonitrosochetone si separa in laminette.

L'unica differenza che si osserva tra gli-isonitrosochetoni ottenuti coi due metodi sopra esposti è di due gradi nel punto di fusione; infatti quello preparato dalla diossima si fonde a 58° e l' altro, ottenuto col metodo di Claisen e Manasse, a 56° : questi punti di fusione si mantengono inalterati malgrado numerose cristallizzazioni. Inoltre, il composto fondente a 56° si deposita dall' alcool acquoso in laminette di splendore madreperlaceo, mentre l' altro si separa, generalmente, in lunghi aghi di splendore vetroso, ma pare che talvolta si possa anche ottenere in laminette. Tanto le lamine che i prismi sono ortotomi ed hanno polarizzazione cromatica debole.

Basandoci sulle sopracennate piccole differenze nelle proprietà fisiche, noi credevamo sul principio che i due isonitrosochetoni

fossero diversi tra loro; ma siccome hanno lo stesso comportamento chimico, si deve conchiudere che sono identici.

L' isonitrosochetone ottenuto sia dalla diossima che col metodo di Claisen e Manasse, scaldato in tubo chiuso a 200-210° con acido solforico al 20 °/₀ per 5 ore, dà acido nonilico, acido acetico, ammoniaca e traccio di idrossilamina. L'acido nonilico fu riconosciuto all'analisi del suo sale di calcio (trov.: acqua 4,79, calcio 10,63 °/°; calcolato per $(C_9H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$ acqua 4,81, calcio 10,75 °/₀). La decomposizione avviene dunque secondo la reazione seguente :

$$CH_3 . CO . C(NOH) . (CH_2)_7 . CH_3 + 2H_2O = C_9H_{18}O_2 + C_2H_4O_2 + NH_3$$

Facendo bollire lungamente l'isonitrosochetone con due molecole di idrato sodico in soluzione normale, non si formò nè acido cianidrico, nè acido decilico, prodotti che avrebbero dovuto ottenersi se si fosse trattato di un composto della forma R—CO—CH(NOH) (1).

L'isonitrosochetone, trattato in soluzione alcoolica con cloridrato d'idrossilamina e carbonato sodico, si trasforma nella diossima fondente a 162°.

2,3-undecadionidrazossima

$$CH_3—C(N_2HC_6H_5)—C(NOH)—(CH_2)_7—CH_3 .$$

Si scioglie l'isonitrosometilnonilchetone in alcool, si aggiunge la quantità teorica di fenilidrazina e si lascia in luogo tiepido; dopo un giorno si precipita con acqua, si acidifica con acido acetico e si cristallizza il prodotto dall' alcool acquoso. Qualche volta, per ragioni ignote, la preparazione dell'idrazossima (partendo anche da prodotti puri) non riesce e si ottengono invece sostanze resinose.

Gr. 0,3441 di sostanza fornirono gr. 0,8932 di anidride carbonica e gr. 0,3029 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{27}N_3O$
Carbonio	70,79	70,58
Idrogeno	9,72	9,34

(1) Claisen e Manasse, Berichte, 20, 2195.

L'idrazossima ottenuta partendo dall'isonitrosochetone proveniente dalla diossima, è perfettamente identica in tutte le sue proprietà con quella ottenuta dall'isonitrosochetone preparato col metodo di Claisen e Manasse; si presenta in bei prismetti giallo chiari, fusibili a 91-92^0, i quali non sono molto stabili, poichè dopo alcuni giorni cominciano ad alterarsi anche nell'oscurità, trasformandosi in una resina bruna. È solubilissima in tutti i solventi organici. Si scioglie nell'acido solforico concentrato dando una colorazione gialla fino a bruna, la quale si cambia in violetto intenso per l'aggiunta di soluzione di cloruro ferrico (reazione di Pechmann [1]).

2,3-undecadionidrazone

$$CH_3-C(N_2HC_6H_5)-CO-(CH_2)_7-CH_3 .$$

Si scioglie l'idrazossima in non molto alcool, si aggiunge un decimo del volume di acido cloridrico fumante e si fa bollire per qualche ora. Raffreddando poi la soluzione in ghiaccio, si separa una massa di aghi gialli che si cristallizza dall'alcool.

Gr. 0,2453 di sostanza fornirono 21,7 cc. di azoto ($H_0 = 743,6$, $t = 19^0$), ossia gr. 0,024594.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{26}N_2O$
Azoto	10,02	10,21

Si presenta in bellissimi aghi gialli, appiattiti, fusibili a 91-92^0, cioè alla stessa temperatura dell'idrazossima. È solubile nell'etere, nell'acetone e nella benzina, bene a caldo e poco a freddo nell'alcool e negli eteri di petrolio. A differenza dell'idrazossima è un corpo stabilissimo e si conserva senza alterarsi.

Riassumendo, dall'azione dell'acido nitrico sul metilnonilchetone si ottengono: dinitrononano, 2,3-undecadione, acidi nonilico ed

(1) Berichte 21, 2994.

acetico. La formazione di questi diversi corpi si può rappresentare colle seguenti equazioni :

$$CH_3—CO—C_9H_{19} + 2HNO_3 = C_9H_{18}(NO_3)_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$$

$$CH_3—CO—C_9H_{19} + O_3 = C_9H_{18}O_2 + C_2H_4O_2$$

In quanto al modo di origine del dichetone, si può supporre che anzitutto una molecola dell'acido nitroso che si produce nell'ossidazione del metilnonilchetone, agisca su di esso in modo analogo al nitrito d'amile producendo isonitrosochetone :

$$CH_3—CO—CH_2—C_8H_{17} + NO \, . \, OH =$$
$$= CH_3—CO—C(NOH)—C_8H_{17} + H_2O,$$

che questo per idratazione si scinda in dichetone ed idrossilamina la quale poi reagendo coll' acido nitroso darebbe luogo, come è noto, a protossido d' azoto. Sicchè la reazione finale sarebbe analoga a quella di Manasse [1] secondo la quale si ottengono i dichetoni dagli isonitrosochetoni e nitrito d'amile :

$$CH_3—CO-C(NOH)—C_8H_{17} + NOOH =$$
$$= CH_3—CO—CO—C_8H_{17} + N_2O + H_2O.$$

Che il composto formatosi nell'azione dell'acido nitrico sul metilnonilchetone sia un dichetone e non una chetoaldeide, risulta anzitutto dalla decomposizione avanti indicata dell'isonitrosochetone con acido solforico diluito in tubo chiuso; infatti in questa reazione si formano acidi acetico, nonilico ed ammoniaca. Inoltre, se si trattasse di una chetoaldeide, la sua monossima $C_9H_{19}—CO—CH(NOH)$ (che dovrebbe contenere intatto il gruppo CO del metilnonilchetone, perchè si produce per l'azione del nitrito d'amile sul chetone stesso) dovrebbe decomporsi con idrato sodico in acido cianidrico ed acido decilico; ma abbiamo visto che questi prodotti non si ottengono, dunque si tratta di un dichetone, e che sia un α-dichetone risulta dalla mancanza di proprietà acide.

In quanto alla posizione del gruppo NOH nell'isonitrosochetone da noi descritto, è evidente che detto gruppo si trova legato al

[1] Berichte 21, 2176.

terzo atomo di carbonio; infatti questa monossima si ottiene pure per l'azione del nitrito d'amile sul metilnonilchetone. Nell'idrazossima e nell'idrazone il gruppo idrazinico si trova quindi al secondo atomo di carbonio.

Non è fuori luogo far qui osservare che, mentre il gruppo NOH, legato nella diossima e nell' isonitrosochetone al terzo atomo di carbonio, resiste all' azione degli acidi diluiti, esso si elimina facilmente dall'idrazossima che contiene un residuo idrazinico legato al secondo atomo di carbonio.

Siamo occupati collo studio dell'azione che l'acido nitrico, nelle condizioni indicate in questa memoria, esercita sopra altri chetoni, per indagare se la formazione dei dichetoni è generale.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1894.

II. Sulla costituzione delle idrochinoline, considerazioni ed esperienze intorno alla struttura dei nuclei azotati;

nota di G. CIAMICIAN e di G. BOERIS.

(*Giunta il 3 agosto 1894*).

Le ricerche eseguite in questi ultimi anni dal dottor Ferratini [1], hanno dimostrato in modo non dubbio, che la base ottenuta da E. Fischer nella metilazione degli indoli è realmente una diidrochinolina trimetilata. Il Ferratini ha provato inoltre, che questo interessante composto, cui spetta una delle due seguenti formole:

```
        CCH3                              CCH3H
       /  \\CH *                          /  \CH *
C6H4        |              oppure   C6H4      ||
       \   /CCH3H                         \   /C . CH3  ,
         N                                  N
        CH3                                CH3
```

[1] Il dottor Adolfo Ferratini, che con tanto buon successo s'era occupato fin ora di questi studi, ha dovuto in quest'anno, nell'interesse della sua carriera, abbandonare il mio laboratorio. Perciò ho ripreso, insieme al dottor Boeris, il lavoro lasciato interrotto dal Ferratini. G. Ciamician.

in virtù dell'atomo d'idrogeno indicato coll'asterisco, possiede ancora proprietà iudoliche, poichè dà alcune delle reazioni che E. Fischer ha eseguito coll' α-metilindolo. Queste analogie di comportamento si manifestano chiaramente quando si fa agire sulla diidrotrimetilchinolina il cloruro di diazobenzolo, l'aldeide benzoica e sopratutto l'anidride acetica. In quest'ultimo caso si produce un derivato acetilico, che non può avere altra costituzione che la seguente :

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H . (CO . CH_3)NCH_3 ,$$

il quale corrisponde per modo di formazione e caratteri ai chetoni provenienti dagli indoli e dai pirroli. Coll'idrossilammina veramente e colla fenilidrazina non reagisce, ma dà però il prodotto di condensazione coll'aldeide benzoica, una *cinnamildiidrotrimetilchinolina*,

$$(C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H(CO . CH : CH . C_6H_5)NCH_3 ,$$

ciò che ugualmente prova la sua natura chetonica.

Per ottenere questo corpo è necessario impiegare potassa molto concentrata. Noi abbiamo bollito per circa un'ora, 2 gr. del derivato acetilico con 2 gr. di aldeide benzoica e 25 cc. di potassa della densità 1,27. L' olio giallo bruno , che galleggia sul liquido alcalino durante la ebollizione , si solidifica col raffreddamento e costituisce il prodotto cercato. Per purificarlo lo si fa cristallizzare prima dall'alcool e poi dall'acetone. Così si ottengono bellissime tavole quadrangolari, d'un colore giallo ranciato, che si rammolliscono verso i 150^0 e fondono a $152-153^0$.

All'analisi si ebbero numeri conformi alla suindicata formola.

0,2160 gr. di sostanza dettero 0,6572 gr. di CO_2 e 0,1406 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{21}NO$
C	82,98	83,17
H	7,23	6,93

La cinnamildiidrotrimetilchinolina è solubile nell'alcool e nell'acetone, solubilissima nell'etere acetico e nel benzolo, nell'etere si scioglie meno facilmente ed è pochissimo solubile nell'etere petrolico.

Prima di passare alla discussione sui caratteri delle diidrochinoline, che, come si vedrà, presentano un notevole interesse dal punto di vista di alcune questioni che oggi si agitano in chimica organica, diremo di una esperienza che abbiamo eseguita col *jodidrato della diidrotrimetilchinolina.*

È noto che i jodidrati delle basi terziarie della forma ad es.:

$$R'' . NCH_3 . HJ$$ (1),

perdono col riscaldamento joduro metilico e divengano secondarie. Se si riscalda il jodidrato suindicato oltre al suo punto di fusione, si elimina del pari joduro di metile, ma non si ottiene, come si avrebbe potuto credere, la diidrotrimetilchinolina secondaria, ma bensì il trimetilindolo:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CCH_3 \\ \diagup \!\! \diagdown\!\!\diagdown \\ \quad CCH_3 \\ \diagdown \diagup \\ NCH_3 \end{matrix}$$

di Degen (2).

L'esperienza venne eseguita nel seguente modo: 50 gr. del jodidrato vennero distillati, a bagno di lega, in porzioni di 10 gr. per volta in un palloncino in una corrente di anidride carbonica. Da principio passa il joduro metilico e poi un olio, giallo, denso, che all'aria arrossa; da questo si deposita poi, in quantità non molto rilevante, una materia cristallina priva di colore, che si ritrova pure sulle pareti del collettore. Trattando tutto con acqua, i cristalli si sciolgono, e distillando in corrente di vapor acqueo, passa il joduro metilico; l' olio è troppo poco volatile e rimane perciò indietro. Per separarlo dall' acqua si estrae con etere, si secca la soluzione con potassa deacquificata e si distilla. Passa fra 275 e 290°, ma la maggior parte (13 gr.) distilla fra 275 e 283°. Questa porzione ridistillata, dette il punto di ebollizione 278-279°, che corrisponde a quella indicata da citati autori.

L'analisi dette numeri concordanti colla formola del trimetilindolo:

$$C_{11}H_{13}N.$$

(1) Vedi anche J. Herzig, Berichte, **27**, 319.

(2) Liebig's Annalen **236**, 160

0,1976 gr. di sostanza dettero 0,6010 gr. di CO_2 e 0,1488 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	82,95	83,02
H	8,37	8,18

Per stabilire con maggior sicurezza l'identità del nostro prodotto col trimetilindolo, abbiamo preparato anche il *picrato*, trattandolo con una soluzione benzolica satura a caldo di acido picrico. Dal liquido, intensamente colorato in rossobruno, si separano aghi di un rosso granato, che ricristallizzati ripetutamente dal benzolo fondevano a 150°, conformemente al punto di fusione indicato da Degen.

Una determinazione di azoto ne confermò la composizione:

$$C_{11}H_{13}N \,.\, C_6H_3(NO_2)_3O \,.$$

0,2030 di materia svolsero 25,6 cc. d'azoto, misurati a 23°,4 ed a 754 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
N	14,18	14,44

Restava ancora a determinare la natura della sostanza cristallina, che si forma assieme al trimetilindolo. Essa rimane sciolta nel liquido acqueo, da cui quest'ultimo venne estratto con etere. Trattando la soluzione con potassa e distillando con vapore passa un olio, che ha le proprietà della ordinaria diidrotrimetilchinolina. Tutto quindi faceva supporre che i detti cristalli non fossero altro che il jodidrato inalterato di questa base e realmente ulteriori ricerche confermarono in fine questa supposizione. Però notammo un fatto, che da principio la rendeva inverosimile e faceva credere, che la base così riottenuta fosse diversa dalla ordinaria: mentre la base preparata direttamente dagli indoli arrossa all'aria colla massima facilità, quella riottenuta nel modo indicato, anche stando esposta a lungo all'aria non arrossa sensibilmente. Noi l'abbiamo nuovamente trasformata nel jodidrato, ma questo, cristallizzato dal-

l'alcool, mostrò il punto di fusione, 253^0, e la composizione dell'ordinario jodidrato di diidrotrimetilchinolina.

0,1878 gr. di materia dettero 0,3266 gr. di CO_2 e 0,0962 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{15}N . HJ$
C	47,43	47,34
H	5,69	5,31

Anche il picrato aveva il punto di fusione 148^0 e i caratteri di quello della base ordinaria.

In fine per eliminare ogni dubbio sulla identità dei due prodotti abbiamo pregato il prof. G. B. Negri di Genova a voler comparare le forme cristalline dei rispettivi jodidrati, che trovò essere anche cristallograficamente identici. Sembra adunque che la diidrotrimelchinolina possa perdere la proprietà di arrossare all'aria, oppure che l'arrossamento sia alle volte impedito dalla presenza di qualche sostanza, che a noi potrebbe essere sfuggita.

Ecco i risultati delle misure che il prof. Negri gentilmente ci ha comunicato. Per il *jodidrato della diidrotrimetilchinolina riottenuto nella distillazione* egli trovò :

Sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 1,3558 : 1 : 0,5984$$

Forme osservate : (210) , (110) , (101) , (111) , (121).

Combinazioni : (210) , (111).

(210) , (110) , (111).

(210) , (110) , (111) , (121) , (101).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
$210 : 2\bar{1}0$	68°.10' — 68°,21'	68°,16'	*	6
$111 : \bar{1}\bar{1}1$	73 ,07 — 73 ,21	*73 ,16	*	4
210 : 111	55 ,38 — 55 ,51	55 ,44	55°,46'	3
$210 : 1\bar{1}1$	88 ,36 — 88, 44	88 ,40	88 ,38	3
$111 : 1\bar{1}1$		57 ,22	57 ,24	1
$111 : \bar{1}11$		41 ,28	41 ,29	1
110 : 111		53 ,22	53 ,22	1
210 : 110	19,15 — 19 ,43	19 ,33	19 ,27	6
$110 : 1\bar{1}0$		72 ,44	72 ,49	1
$120 : \bar{1}11$		40 ,56	41 ,08	1
121 : 210		49 ,45	50 ,14	1
121 : 111		18 ,31	18 ,54	1

I cristalli ottenuti da soluzioni alcooliche mostrano costantemente la prima combinazione di frequente con abito prismatico e con le facce di (111) di estensione assai variabile anche nello stesso cristallo. Talvolta sono laminari secondo una faccia di (210). I cristalli avuti da soluzione acquosa, allungati secondo [001] e laminari per la predominanza di 2 facce parallele di (210) presentano frequente il prisma (110) e rarissime volte le forme (121), (101) subordinate. L'ultima forma fu determinata dalla zona [$111 : 1\bar{1}1$] e da misure approssimate con (111). In generale le facce sono liscie, piane, di rado poliedriche e riflettono al goniometro immagini perfette.

I cristalli sono trasparenti. Sfaldatura quasi perfetta secondo (100).

Il piano degli assi ottici è parallelo a (001); la bisettrice acuta negativa parallela a [100] quindi la formola ottica è $\bar{a}\ c\ b$.

Dispersione energica, $\rho < \upsilon$.

Con una lamina di sfaldatura (100), determinai:

$$2E_a = 57^0,16 \text{ (rosso)}; \quad 2E_a = 64^0,12' \text{ (verde)}.$$

In un cristallo col prisma $210 : 2\bar{1}0 = 68^0,22'$ misurai :

$$\delta\beta = 67^0,18' \text{ (rosso)}; \quad d\gamma = 68^0,02' \text{ (rosso)}$$

dai quali dati si calcola :

$$\beta = 1,6483 \qquad \gamma = 1,6526$$

Dai valori di β e di $2E_a$ si ha : $2V_a = 23^0 48'$ (rosso).

La temperatura durante le osservazioni si mantenne fra 20 a 22^0.

Il jodidrato della base ottenuta dal metilchetolo dette i seguenti valori, da cui risulta evidente l'identità dei due prodotti.

	Misurati			
Angoli	Limiti	Media	Calcolati (1)	n
$[210 : 2\bar{1}0] : [210 : 1\bar{1}1]$	125°,43'—126°,42'	126°,20'	126°,37'	4
$[210 : 110] : [210 : 111]$	103 ,30 —104 ,52	103 ,50	103 ,54	8
210 111		55 ,29	55 ,46	1

La reazione che avviene riscaldando il jodidrato di diidrotrimetilchinolina è dunque inversa a quella per cui questa base prende origine dagli indoli :

$$C_6H_4 \cdot C_3(CH_3)_2H_2NCH_3 \cdot HJ = CH_3J + C_6H_4C_2(CH_3)_2NCH_3 ,$$

ed è, senza dubbio, lo stesso atomo di carbonio, che era entrato nel nucleo pirrolico per trasformarlo in piridico, quello che, nel processo di scissione, esce nuovamente allo stato di joduro di metile.

Questa reazione presenta un certo interesse, perchè in nessun caso s' era osservato fin ora una così completa trasformazione di un derivato della chinolina in un composto indolieo. Il rendimento di trimetilindolo è così soddisfacente, che questo è forse il miglior mezzo per prepararlo. Dobbiamo però osservare che il prodotto, sebbene abbia l' esatto punto di ebollizione, arrossa intensamente il fuscello d'abete intriso di acido cloridrico. Siccome il trimetilindolo sintetico (2) non dà questa reazione è probabile che essa, nel nostro caso, derivi dalla presenza di qualche altro derivato indolieo, che si formerebbe in piccolissima quantità.

(1) In funzione delle costanti suindicate.

(2) Liebig's Annalen **236**, 611.

Il trimetilindolo si combina, naturalmente, col joduro di metile per rigenerare il jodidrato di diidrotrimetilchinolina. Fischer e Meyer [1] hanno dimostrato che questa base si origina egualmente partendo dai diversi indoli monometilati o bimetilati, nel caso presente la trasformazione chinolica si manifesta nella sua maggiore semplicità, tanto che essa simula perfettamente l'ordinario passaggio di un'ammina terziaria al corrispondente jodometilato:

$$
C_6H_4 \begin{array}{c} CCH_3 \\ \diagup\!\!\diagdown\!\!\!\diagdown \\ \quad CCH_3 \\ \diagdown\diagup \\ NCH_3 \end{array} + CH_3J = C_6H \begin{array}{l} CCH_3 \\ \diagup\diagdown CH_2\ (*) \\ \quad | \\ \diagdown\diagup CCH_3 \\ NCH_2 \end{array} + HJ\ ,
$$

si può anzi ammettere che il joduro metilico si unisca al trimetilindolo salificandolo, ma che poi, per la speciale natura del residuo pirrolico, avvenga subito la trasformazione in diidrochinolina. Il senso in cui la reazione si compie dipende unicamente dalla temperatura, in modo che si potrebbe parlare anche qui di un processo di dissociazione analogo a quello dei jodometilati delle basi terziarie. Anzi a questo proposito giova notare che se si riscalda il jodidrato di diidrotrimetilchinolina in tubo chiuso, impedendo così la eliminazione del joduro metilico, non si forma il trimetilindolo.

Per seguire sperimentalmente la rigenerazione del jodidrato di diidrotrimetilchinolina abbiamo chiuso in un tubo 2 gr. di trimetilindolo con un eccesso di joduro di metile. A freddo la reazione avviene a stento, però sembra incominciare, del tutto non si compie che a 100°. Dopo alcune ore di riscaldamento si trova nel tubo un ammasso di minuti cristalli, che liberati dal joduro di metile e purificati dall'alcool ed etere fondevano a 253°.

All'analisi dettero i numeri richiesti dalla formola:

$$C_{12}H_{15}N\ .\ HJ\ .$$

0,2090 gr. di sostanza dettero 0,3684 gr. di CO_2 e 0,1065 gr. di H_2O.

(1) Berichte, **23**, 2628.

(*) Essendo ancora incerta la posizione del doppio legame, in questa formola si è lasciato il gruppo "CH_2" invece di mettere $=CH-CH\ .\ CH_3$.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	48,07	47,84
H	5,66	5,31

La base messa in libertà arrossava all'aria normalmente.

Se si chiede quale sia la ragione del rimarchevole comportamento delle diidrochinoline, le quali, benchè di costituzione chinolica, hanno caratteri comuni agli indoli, la risposta, secondo noi, può essere semplicemente questa : le diidrochinoline della forma ([1])

```
        CH2                          CH
       /   \                        /  \\
            CH                           CH
C6H4        ||      oppure    C6H4       |      ,
            CH                           CH2
       \   /                        \   /
        NH                           NH
```

sono da considerarsi quali *omologhi del nucleo* dell'indolo e perciò possiedono in parte le proprietà di quest'ultimo.

Il concetto di *omologia del nucleo* venne, per quanto è a nostra conoscenza, sviluppato per la prima volta da uno di noi nel 1885 ([2]), per definire le relazioni, allora scoverte, che passano fra la pirrolidina o la piperidina, la stessa idea fu poi, molto più tardi, espressa col nome di *omologia aliciclica* dal Bamberger ([3]) per indicare relazioni, perfettamente analoghe, ch'egli dimostrò esistere fra i diidroindoli e le tetraidrochinoline.

L'omologia nel uucleo può, fino ad un certo punto, essere, come s'è detto, invocata anche per spiegare le proprietà indoliche della diidrotrimetilchinolina e già nella citata memoria del 1885, uno di noi, suppose che le diidropiridine potessero avere caratteri simili a quelli del pirrolo. L'identico concetto è a nostro avviso conte-

([1]) Le diidrochinoline fondamentali non sono note, si conosce soltanto un polimero di costituzione ancora dubbia.

([2]) Questa Gazzetta XV, pag. 253.

([3]) Berichte 24, 1897.

mito, senza esprimerlo con un nome, nell'osservazione del Bamberger, secondo cui l'*etere diidrocollidincarbonico* di Hantzsch sarebbe da considerarsi come un composto di indole pirrolica. Bamberger [1] trae partito di questo ravvicinamento per mettere in rilievo i vantaggi delle sue formolo centriche coll'azoto pentavalente:

```
                  CHCH3
                 /     \
    COOC2H5C  <  \   /  >  C . COOC2H5
              |                |              ,
              |    /   \       |
       CH3C  <   \  V  /  >  C . CH3
                    NH
```

noi crediamo invece che le proprietà di questo corpo, quale omologo nel nucleo di un derivato pirrolico, trovino sufficiente spiegazione anche nella formola ordinaria:

```
                  CBCH3
                 /     \
    COOC2H5 . C         C . COOC2H5
              ||        ||                .
        CH3 . C         C . CH3
                 \     /
                   NH
```

Considerando le diidrochinoline quali omologhi nel nucleo degli indoli e, per restare al caso speciale da noi esaminato, considerando segnatamente le proprietà della diidrotrimetilchinolina, sorgono nuovi argomenti atti a combattere l'ipotesi di Bamberger sulla pentavalenza dell'azoto nei nuclei pirrolici ed indolici. Secondo questa ipotesi la diidrotrimetilchinolina sarebbe da rappresentarsi con una delle due seguenti formule:

```
      CH  C  CH3                             CH  C  CHCH3
HC<  |  \ /  |  >CH                    CH<  |  \ /  \  >CH
  |   \  X    \  /                       |   \  X    \  /
  |                          oppure      |                  |        ,
HC<  /  / \  \ V /  CHCH3              CH<  /  / \  / V \  CCH3
     \ |  /  C  \/                          \ |  /  C  \/
      CH      NCH3                           CH      NCH3
```

le quali rendono conto delle proprietà indoliche del composto, ma

[1] Berichte 24, 1763.

stanno in aperta contraddizione col suo carattere *decisamente basico*, perchè qui non si tratta, come nei pirroli e negli indoli, di una funzione debolmente alcalina, che si manifesta a stento, ma di un alcaloide vero e proprio. E ciò non è tutto: la grande differenza di alcalinità che si riscontra fra pirrolo e pirrolina ed indolo e diidroindolo, alla quale il Bamberger (1) attribuisce tanta importanza da considerarla, come sembra, quale fatto principale in sostegno delle sue vedute, non si ritrova più fra la diidrotrimetilchinolina e il suo derivato biidrogenato:

```
       CH  C  CHCH3
HC  /  |  \      \ CH2
   |  \   /
   |      |
HC  /  \  |     / CHCH3
    \  |  /    /
       CH  C  NCH3
```

La tetraidrotrimetilchinolina, che ha tutti i caratteri delle chinoline tetraidrogenate, sarà certamente base più energica del composto biidrogenato, ma non c'è nessun salto nella alcalinità, mentre le formole centriche, coll'immino tetravalente, lo farebbero supporre eguale a quello che si osserva fra gli indoli ed i loro derivati biidrogenati. A nostro avviso, l'alcalinità pronunciata della diidrotrimetilchinolina, rispetto a quella debolissima degli indoli dipende dalla presenza del radicale $—CH . CH_3—$, il quale compensa in gran parte il carattere negativo del nucleo indolico.

Con le precedenti considerazioni io (Ciamician) credo di avere risposto anche all'ultima obbiezione sostenuta dal Bamberger in appoggio della sua ipotesi, perchè egli stesso ammette, che la difficoltà di ottenere sali coi derivati del pirrolo e dell'indolo non è un argomento decisivo in suo favore (2). Molto meno lo è, naturalmente, quello che si riferisce al contegno di questi corpi coi joduri alcoolici (3). Le esperienze descritte in questa Nota danno le necessarie spiegazioni in proposito.

(1) Berichte **26**, 1946.
(2) Ibid. ibid.
(3) Liebig's Annalen **273**, pag. 377-378.

Io credo del resto che non era mestieri di nuovi fatti per togliere alla tesi sostenuta dal Bamberger ogni ragione d'esistenza. Il fatto che nol pirrolo si accresce e dico s'accresce e non comparisce l'alcalinità colla idrogenazione è perfettamente parallelo a quelli che generalmente si osservano nella idrogenazione dei nuclei aromatici. Fra l'anilina ed una ammina alifatica c'è una differenza di caratteri che nessuna formola di struttura può SPIEGARE; sarebbe veramente tempo che i chimici si persuadessero che con le sole formole di struttura non si può dare ragiono della funzione chimica dei composti, perchè da esse non si deve pretendere di più di quello che possono dare. Io accetto perciò assai volentieri le vedute di W. Marckwald [1], il quale con buon successo si adopera a combattere le formole centriche e diagonali, che non hanno fatto progredire di un passo la questione intorno all' ultima struttura del benzolo e dei composti fenociclici in genere. Anche dalle recenti pubblicazioni di Brühl [2] risulta che la formola di Kekulé è quella che meno artificiosamente rende ragione dei fatti: è necessario però persuadersi una volta per sempre che i doppi legami possono avere in differenti composti caratteri diversi.

Bologna, luglio 1894.

Sulla formazione delle ossime;

nota di UGO PRATI.

(*Giunta l'11 agosto 1894*).

Mentre la formazione e la saponificazione degli eteri composti e così pure molte altre reazioni analoghe sono state di frequente oggetto di uno studio quantitativo, per cui si conoscono esattamente le leggi secondo le quali questi processi si compiono; non è stata mai ancora studiata da questo punto di vista la reazione tanto nota o tanto spesso praticamente impiegata, che avviene nella trasformazione delle aldeidi e dei chetoni nelle corrispondenti ossime.

(1) Ibid. **274**, pag. 331 e **279**, pag. 1.
(2) Berichte **27**, pag. 1065.

Eppure era da aspettarsi, che anche il processo indicato in forma generale dalla seguente eguaglianza:

$$
\begin{array}{l}
\text{R} \\
| \\
\text{CO} + \text{NH}_2\text{OH} \,.\, \text{HCl} = \\
| \\
\text{R}_1
\end{array}
\begin{array}{l}
\text{R} \\
| \\
\text{CNOH} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \\
| \\
\text{R}_1
\end{array}
$$

potesse essere seguito quantitativamente.

Per queste ragioui il dottor Angeli, volendo iniziare una serie di ricerche su tale argomento, m'ha incaricato di fare alcune esperienze in proposito che io descrivo succintamente nella presente nota.

Io mi sono occupato principalmente della reazione che si compie fra l'*acetone* ed il *cloridrato di idrossilamina.*

Era da prevedersi che la reazione:

$$
\begin{array}{l}
\text{CH}_3 \\
| \\
\text{CO} + \text{NH}_2\text{OH} \,.\, \text{HCl} = \\
| \\
\text{CH}_3
\end{array}
\begin{array}{l}
\text{CH}_3 \\
| \\
\text{CNOH} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \\
| \\
\text{CH}_3
\end{array}
$$

potesse avvenire non soltanto in un senso, ma fosse invertibile e conducesse perciò ad uno stato di equilibrio, perchè è noto che le ossime in generale vengono appunto scomposte e trasformate nei chetoni corrispondenti per azione degli acidi.

Così avviene difatti; già le esperienze preliminari dimostrarono che la reazione non si compie immediatamente, ma che è necessario un certo tempo, sebbene non molto lungo, perchè si arrivi allo stato di equilibrio.

Aggiungendo per esempio ad una soluzione di cloridrato di idrossilamina e di acetone, impiegando come indicatore il metil-orange, del carbonato di soda per neutralizzare l'acido cloridrico, che tosto si rende libero, si vede che dopo pochi istanti il liquido ridiventa acido, e che è necessario aggiungere dell'altro alcali per arrivare nuovamente alla neutralità.

Facendo la misura quantitativa, impiegando soluzioni decinormali di acetone, cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico, si vede

ben tosto cbe la trasformazione del chetone in ossima, non avviene completa perchè non si arriva a consumare che circa un terzo del carbonato di soda equivalente alla quantità del cloridrato impiegata.

Il modo da me seguito per fare queste misure è molto semplice: ho preparato separatamente soluzioni di varia concentrazione di idrossilamina e di acetone che contenevano rispettivamente un decimo, un decimo e mezzo, due decimi, due decimi e mezzo, tre decimi di grammi-molecola nel litro.

Queste soluzioni, mantenute alla temperatura costante di 10°, venivano colorate con metil-orange indi rapidamente mescolate. Ad intervalli di tempo che variavano per lo più da cinque in cinque minuti, prelevavo poi una parte aliquota per la titolazione col carbonato di soda decinormale.

Nei primi momenti la reazione si compie con grande velocità, per cui la titolazione riesce malagevole per quanto presto si faccia, i numeri relativi sono per tale causa di errore naturalmente poco esatti.

Per calcolare i risultati mi sono valso dell'equazione differenziale generale

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)^2 - K_2 x^2,$$

indicando con K il coefficiente di velocità della reazione diretta e con K_1 quello della reazione inversa.

Siccome una volta raggiunto lo stato di equilibrio, il che avviene praticamente dopo circa un'ora, si ricava facilmente il valore del rapporto

$$\frac{K_1}{K}$$

è possibile integrare l'equazione e trovare pei differenti tempi i valori di x.

In questo modo sono state calcolate le seguenti tabelle, da cui si vede che il fenomeno si compie sensibilmente secondo l'indicata formula.

Concentrazione = 1 [1].

t	X calcolato	X trovato
5′	0,165	0,264
10′	0,258	0,296
15′	0,305	0,320
20′	0,328	0,328
25′	0,338	0,332
30′	0,343	0,336
∞		0,348

Concentrazione = 1,5.

t	X calcolato	X trovato
5′	0,284	0,440
10′	0,412	0,470
15′	0,485	0,500
20′	0,520	0,520
25′	0,536	0,530
35′	0,544	0,535
∞		0,550

Concentrazione = 2.

t	X calcolato	X trovato
5′	0,373	0,605
10′	0,570	0,645
15′	0,663	0,675
20′	0,706	0,690
25′	0,725	0,725
30′	0,733	0,730
∞		0,740

Concentrazione = 2,5.

t	X calcolato	X trovato
5′	0,436	0,820
12′	0,747	0,840
17′	0,848	0,880
21′	0,890	0,900
25′	0,919	0,913
31′	0,933	0,933
∞		0,946

[1] Corrisponde ad un decimo di grammi molecola di acetone e di cloridrato di idrossilamina disciolti in un litro.

Concentrazione = 3.

t	X calcolato	X trovato
5′	0,490	0,967
11′	0,829	1,000
16′	0,978	1,050
21′	1,059	1,083
26′	1,094	1,116
31′	1,125	1,125
∞		1,15

Facendo agire il cloridrato di idrossilamina sull'acetone in soluzione acquosa la reazione si compie, come si vede, circa per un terzo, onde renderla completa bisogna naturalmente neutralizzare l'acido che si libera, e ciò spiega come appunto si sia praticamente trovato che nella preparazione delle ossime, convenga operare in soluzione alcalina per ottenere un buon rendimento.

Io ho voluto perciò misurare la velocità di reazione in presenza di un alcali per vedere se realmente così facendo si poteva costringere la reazione a compiersi in un senso soltanto. Ciò avviene difatti, ceme lo dimostrano le due seguenti tabelle.

In questo caso alla mescolanza di acetone e di cloridrato d'idrossilamina, aggiunsi una quantità di *barite* atta a neutralizzare completamente l'acido cloridrico del secondo, titolando poi di tempo in tempo con una soluzione decinormale di acido cloridrico.

Il fenomeno dovrebbe corrispondere ora all'equazione differenziale

$$\frac{dx}{dt} = K(A-X)^2 \quad ,$$

che integrata dà la nota relazione,

$$K = \frac{X}{t(A-X)A} \quad .$$

Concentrazione = 0,1 [1].

t	X	K
5′	0,0432	1,521
20′	0,0552	0,616
35′	0,0624	0,4742
50′	0,0688	0,4410
65′	0,0728	0,4117
80′	0,0760	0,8958
95′	0,0784	0,3826
110′	0,0808	0,3821
125′	0,0824	0,3745
140′	0,0840	0.3750
155′	0,0856	0,3735
170′	0,0864	0,3737
185′	0,0872	0,3682
215′	0,0888	0,3687
245′	0,0896	0,3316

Concentrazione = 0,15.

t	X	K
6′	0,0852	1,461
20′	0,1052	0,7827
35′	0,1168	0,6703
50′	0,1212	0,5611
65′	0,1248	0,5258
80′	0,1272	0,4638
95′	0,1292	0,4359
110′	0,1312	0,4229
125′	0,1328	0,4118
140′	0,1340	0,3988
155′	0,1352	0,3929
170′	0,1363	0,3902

Come si vede, i valori di K non sono costanti ma diminuiscon

[1] Corrisponde ad un decimo di grammi-molecola in un litro.

colla concentrazione e ciò forse in causa di qualche reazione secondaria che verrà in seguito ulteriormente chiarita.

Per ultimo mi sono proposto di vedere l'andamento della reazione fra il *cloridrato di idrossilamina* e l'*acetil-acetone,* perchè in questo caso, come è noto, in luogo dell' ossima si può ottenere il *dimetiliso-ossazolo* secondo l'equazione :

$$CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + NH_2OH.HCl = CH_3\text{-}\underset{\underset{N\text{———}O}{\|\quad\quad|}}{C\text{-}CH{=}C}\text{-}CH_3 + HCl + 2H_2O$$

Siccome è da ritenersi che questo composto a nucleo chiuso resista all'azione dell'acido cloridrico, era da aspettarsi che la reazione avvenisse in modo completo.

L' esperienza ha dimostrato invece che anche in questo caso si arriva ad uno stato di equilibrio.

È probabile perciò che nella soluzione acquosa si formi ed esista la monossima, la quale darebbe l' isoossazolo soltanto quando si tenti di separarla dal liquido. Almeno così possono essere interpretati i seguenti numeri, che furono ottenuti come nel caso dell'azione del cloridrato di idrossilamina sull'acetone.

Concentrazione = 1.

t	X calcolato	X trovato
5′	0,161	0,332
10′	0,263	0,368
15′	0.306	0,396
25′	0,416	0,416
35′	0,448	0,428
50′	0,463	0,438
∞		0,465

Questi studi ancora preliminari ed incompleti verranno continuati in questo laboratorio.

Bologna, luglio 1894.

Sull'azione dell'acido nitroso sopra l'amminocanfora;

nota II di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 14 agosto 1894*).

In due note preliminari pubblicate in questa Gazzetta (¹) ho descritto brevemente il comportamento del cloridrato di amminocaufora di Claisen e Manasse rispetto all'azione dell'acido nitroso.

Oltre che per meglio caratterizzare la natura dei prodotti che in tal modo si formano, ho creduto opportuno di sottoporli ad uno studio più dettagliato anche per il notevole interesse che essi presentano. Le loro trasformazioni potranno infatti, senza dubbio, venir utilizzate per stabilire la costituzione della canfora.

Per ora mi limiterò soltanto ad accennare alla parte sperimentale che si riferisce alla precedente Nota, riservandomi di completare le ricerche e di discutere i fatti trovati.

Monochetazocanfadione, $C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C \left\langle \begin{array}{c} N \\ \| \\ N \end{array} \right. \\ | \\ CO \end{array} \right.$

Il cloridrato di amminocanfora necessario per le ricerche l'ho preparato riducendo l'isonitrosocanfora di Claisen e Manasse in soluzione acquosa alcoolica, impiegando polvere di zinco ed un lieve eccesso sulla quantità calcolata di acido acetico. A riduzione compiuta venne eliminato lo zinco con idrogeno solforato, e quindi evaporato il liquido nel vuoto, dopo avervi aggiunto acido cloridrico in lieve eccesso.

Il cloridrato in tal modo preparato è identico a quello ottenuto da Claisen e Manasse (²); il suo cloroplatinato diede numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola :

$$(C_{10}H_{17}NO\ .\ HCl)_2\ ,\ PtCl_4\ .$$

Gr. 0,1990 di sostanza diedero gr. 0,0514 di platino.

(¹) Gazz. chim. XXIII, II. e XXIV, II, pag. 44.
(²) Liebig's Annalen 274, 71.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
Pt	25,83	26,14

La soluzione concentrata del cloridrato di amminocanfora greggio, addizionato di un po' di acetato sodico, venne trattato con una soluzione pure concentrata di nitrito sodico in eccesso. Il miscuglio si raffredda con un po' di ghiaccio e quindi si acidifica con qualche goccia di acido solforico diluito. Il liquido s'intorbida tosto e dopo qualche istante va separandosi una massa solida, gialla, che viene raccolta sopra un filtro e quindi lavata successivamente con carbonato sodico e con acqua. Il prodotto in tal modo ottenuto viene seccato nel vuoto e quindi ricristallizzato dall'etere petrolico.

Si ottengono in tal modo grandi cristalli d'un bel giallo ranciato che fondono a 75°; molto solubili nella maggior parte dei solventi, insolubili nell'acqua.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola:

$$C_{10}H_{14}ON_2 .$$

I. gr. 0,1815 di sostanza diedero gr. 0,4507 di CO_2 e 0,1337 gr. di H_2O.

II. gr. 0,1713 di sostanza diedero cc. 23,2 d'azoto a 22°,5 e 748.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	67,72	—	67,41
H	8,18	—	7,86
N	—	15,47	15,73

Il rendimento è quasi teorico.

La formazione di questa sostanza si può spiegare ammettendo che dapprima si formi il composto diazoico a catena aperta

$$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CH\,.\,NH_2\\|\\CO\end{array}\right. + NO_2H = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CH \diagup N\\|\quad\;\; \| \\ |\;HO.N\\CO\end{array}\right. + H_2O$$

il quale in una seconda fase, per eliminazione di una molecola di

acqua darebbe origine al monochetazocanfadione [1]:

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{matrix} CH\diagup N \\ | \quad \| \\ \quad HO.N \\ \diagdown CO \end{matrix} \right. = H_2O + C_8H_{14}\left\langle \begin{matrix} C \diagup N \\ | \quad \| \\ | \diagdown N \\ \diagdown CO \end{matrix} \right.$$

Il monochetazocanfadione è stabile rispetto ai mezzi alcalini; per trattamento invece con gli alogeni o con gli acidi minerali anche diluiti, perde facilmente il suo azoto per dare origine a prodotti che descriverò altrove. Il volume d'azoto che in tal modo si ottiene corrisponde con sufficiente approssimazione a quello richiesto dalla teoria, come Curtius ha fatto vedere per il caso dei suoi diazoeteri.

Per azione del calore, esso può perdere una parte oppure completamente il suo azoto per dare origine ad un miscuglio complicato di sostanze, da cui finora sono riuscito ad isolare l'azocanfanone ed il canfenone.

Azocanfanone, $C_8H_{14}\begin{matrix} C=N-N=C \\ | \qquad\qquad | \\ CO \qquad\quad OC \end{matrix} \rangle C_8H_{14}$

Per preparare questa sostanza si riscalda il monochetazocanfadione a piccole porzioni e con precauzione fino a che abbia cessato lo sviluppo di azoto. Siccome in questa reazione si formano anche sostanze molto volatili, così per evitare perdite è necessario congiungere la bevuta in cui si opera con un lungo tubo ripiegato ad angolo ottuso. Il prodotto ottenuto, una massa bruna disseminata

[1] Nello stesso modo che le ossime si possono riguardare come derivati dell'acido nitroso

$$R . CH_2 + NO , OH = R . C : NOH + H_2O ,$$

i composti diazoici di questo tipo si possono anche considerare come derivati dell'acido iponitroso:

$$R . CH_2 + HO . N : N . OH = R . C\left\langle \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \right. + 2H_2O .$$

Questa analogia lascerebbe intravedere la possibilità di preparare composti diazoici anche per azione dell'acido iponitroso (o della sua anidride) sopra sostanze che non contengano il gruppo amminico.

di cristalli, viene trattato con etere petrolico il quale lascia indisciolta la nuova sostanza. Per purificarla conviene ricristallizzarla un paio di volte dal benzolo, in cui a freddo è assai poco solubile. Si ottengono in tal modo magnifiche squame bianche, dotate di vivo splendore. Fonde verso 222°; la massa fusa è intensamente colorata in giallo.

I numeri dati dall'analisi conducono alla formola più semplice:

$$C_{10}H_{14}NO \ .$$

I. gr. 0,1853 di sostanza diedero gr. 0,4977 di CO_2 e gr. 0,1435 di H_2O.

II. gr. 0,2245 di sostanza diedero cc. 17,2 di azoto a 20° e 741.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	73,25	—	73,17
H	8,60	—	8,53
N	—	8,74	8,53

Necessariamente questa formola si deve raddoppiare e perciò sarà da scriversi:

$$(C_{10}H_{14}NO)_2 \ .$$

La nuova sostanza portata rapidamente a temperatura molto elevata dà un prodotto che ha tutto l'aspetto del canfenone.

L'azocanfanone, conformemente alla struttura che gli ho attribuita, ha ancora il comportamento di un chetone, e con la fenilidrazina dà il corrispondente idrazone.

Per preparare questa sostanza si discioglie l'azocanfanone in acido acetico e la soluzione ottenuta viene trattata a b. m. con fenilidrazina. Dopo alcuni minuti si diluisce con acqua e si lava accuratamente la massa che in tal modo si separa. Per purificare il prodotto lo si discioglie in alcool assoluto, in cui è poco solubile anche a caldo. Si ottengono in tal modo pagliettine gialle, splendenti, che fondono a 216°. Con acido solforico concentrato dà una magnifica colorazione violetta.

Gr. 0,1778 di sostanaa diedero cc. 26 di azoto a 18° e 739.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	16,79	16,54

Scissione dell' azocanfanone : idrazina e canfadione.

Interessante è la scissione idrolitica che l' azocanfanone subisce per azione degli acidi diluiti.

A questo scopo si riscalda l' azocanfanone, in un apparecchio a distillazione, con un eccesso di acido solforico, diluito con 2-3 volte il suo volume d'acqua. Appena si incomincia a riscaldare il liquido si colora in giallo, l' azocanfanone va scomparendo ed il vapore trascina una sostanza solida, gialla, molto volatile, che si depone sulle pareti del refrigerante. Quando l' azocanfanone è scomparso, si interrompe l'operazione ed il liquido acido raffreddato si tratta con alcool assoluto. In tal modo si separano cristallini bianchi i quali purificati dall'alcool assoluto vennero riconosciuti per solfato d'idrazina.

Allo scopo di identificarlo mi sono giovato di una reazione da me scoperta l'anno scorso [1] e che per la natura del prodotto che si forma è sensibile e caratteristica per i sali dell'idrazina. La soluzione acquosa della sostanza infatti, trattata con nitrito d'argento, diede tosto il sale argentico dell'acido azotidrico, facilmente riconoscibile per il suo eminente potere esplosivo.

Il canfadione purificato dall'acqua bollente, si mostrò identico a quello ottenuto da Claisen e Manasse per azione dell'acido nitroso sopra l'isonitrosocanfora [2].

La scissione dell'azocanfanone si potrà quindi rappresentare per mezzo dell'equazione :

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{=}N{-}N{=}C \\ | \qquad\qquad | \\ CO \qquad\quad OC \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14} + 2H_2O = NH_2 \, . \, NH_2 + 2C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

È ancora difficile comprendere il meccanismo per il quale dal monochetazocanfadione si passa all'azocanfanone. Ricordando però

(1) Questa Gazzetta XXIII, II 292.

(2) Liebig's Annalen 274, 83.

come talora nei composti diazoici di questo tipo, la catena dei due atomi d'azoto possa aprirsi nel senso rappresentato dallo schema:

$$R\,.\,C\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right. \longrightarrow R\,.\,C\,.\,N{=}N{-}\,,$$

si potrebbe ammettere che dal monochetazocanfadione, in una prima fase, si formasse il tetrazone:

$$2C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CN_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{=}N{-}N{=}N{-}N{=}C \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO \qquad\qquad\qquad\quad OC \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}\,,$$

il quale perdendo la metà del suo azoto darebbe origine all'azocanfanone:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{=}N{-}N{=}N{-}N{=}C \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO \qquad\qquad\qquad\quad CO \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14} = N_2 +$$

$$+\ C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{=}N{-}N{=}C \\ | \qquad\qquad | \\ CO \qquad\quad CO \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}\,.$$

Canfenone.

Dal liquido da cui venne separato l'azocanfanone si scaccia l'etere petrolico ed il residuo denso viene distillato in corrente di vapore. Passa in tal modo una sostanza bianca, cristallina che si purifica dall'etere petrolico. Si ottengono in tal modo aghetti bianchi, l'odore dei quali ricorda quello della canfora. Fonde a 168-170^0

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola:

$$C_{10}H_{14}O\,.$$

Gr. 0,1813 di sostanza diedero gr. 0,5301 di CO_2 e gr. 0,1550 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	79,74	80,00
H	9,49	9,33

Una determinazione crioscopica, in soluzione acetica, dimostra che la molecola è semplice.

Gr. 0,2531 di sostanza sciolti in gr. 15,07 di acido acetico dettero un abbassamento di gradi Δ=0,41 nel punto di congelamento del solvente. Da cui:

	trovato	calcolato
Peso mol.	159	150

La nuova sostanza è molto solubile nella maggior parte dei solventi ed è facilmente volatile anche a temperatura ordinaria.

Questo composto ha preso origine dal monochetazocanfadione per eliminazione totale dell'azoto:

$$C_{10}H_{14}N_2O = C_{10}H_{14}O + N_2 .$$

Il canfenone può assumere facilmente una molecola d' idrogeno per rigenerare il canfanone (canfora).

Un grammo della sostanza, disciolto in 20 cc. di alcool, viene trattato poco per volta con circa 2 gr. di sodio, in apparecchio a ricadere. A operazione terminata si diluisce con acqua, la quale determina la separazione di una sostanza bianca, che ricristallizzata dall' etere petrolico venne riconosciuta per canfora. La seguente combustione ne conferma l'identità.

Gr. 0,0970 di sostanza diedero gr. 0,2808 di CO_2 e gr. 0,0908 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}O$
C	78,94	78,94
H	10,40	10,52

La possibilità di passare dal canfenone al canfanone è un fatto interessante giacchè dimostra come in tutte queste trasformazioni sia mantenuto inalterato lo scheletro degli atomi di carbonio; questi passaggi si possono meglio illustrare per mezzo dei seguenti schemi:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CNOH\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$$

$$\uparrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$C_8H_{14}\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ CO\end{matrix}\right.\right. \qquad\qquad C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\,.\,NH_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$$

$$\uparrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$\left(C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}.CN\\ |\\ CO\end{matrix}\right.\right)_2 \longleftarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right.\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$$

Canfanone (canfora)—Isonitrosocanfanone—Amminocanfanone — Monochetazocanfadione—Azocanfanone—Canfenone.

Azione dell' idrossilammina.

Il canfenone reagisce piuttosto difficilmente con l'idrossilammina, e rispetto a questo reattivo si comporta in modo rassomigliante alla canfora.

È necessario impiegare un eccesso di idrossilammina ed operare in soluzione acquosa alcoolica, in presenza di un forte eccesso di soda. La reazione si compie in tal modo in alcuni giorni, anche a temperatura ordinaria; riscaldando però a b. m. è terminata in poco più di un'ora. Il liquido limpido ottenuto si diluisce con acqua e vi si fa passare una corrente di anidride carbonica. Il composto che in tal modo si separa viene lavato con acqua e quindi ricristallizzato molte volte dall' etere petrolico. La sua purificazione è piuttosto lunga. Si ottengono in tal modo bei cristalli incolori che seccati nel vuoto fondono verso 132°. La seguente combustione eseguita dal signor G. Malagnini, laureando in chimica, diede numeri che concordano con quelli richiesti dall'ossima

$$C_{10}H_{15}NO \;.$$

Gr. 0,1846 di sostanza diedero gr. 0,4912 di CO_2 e gr. 0,1481 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	72,59	72,72
H	8,92	9,09

Per aziono del pentacloruro in soluzione eterea questa sostanza si trasforma in un prodotto bianco, cristallino, straordinariamente solubile in tutti gli ordinari solventi. Per questo motivo la sua purificazione è difficilissima. La soluzione nell'etere petrolico, per evaporazione del solvente, lascia cristalli incolori, molli, che fondono verso 87°. Distillato nel vuoto, oppure con vapor acqueo, si presenta sempre sotto lo stesso aspetto e con le stesse proprietà. A pressione ordinaria, distilla quasi completamente verso 230°; in tal modo però viene in buona parte decomposto. I numeri ottenuti da molte analisi eseguite sopra prodotti di diversa purificazione, quantunque fra loro concordino sufficientemente, tuttavia dimostrano che la sostanza ancora non presenta le volute garanzie di purezza.

Continuerò lo studio di queste sostanze.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Ricerche sulla sordidina;

di E. PATERNÒ e F. CROSA.

(*Giunta il 20 giugno 1894*).

La sordidina fu scoperta da uno di noi nel 1876 nella *Zeora sordida* (1) e gli fu assegnata la formola $C_{13}H_{10}O_8$ (2). Avendone constatata la presenza nella *Zeora sulphurea* da noi recentemente studiata (3) ed essendoci riuscito di averne alcuni grammi allo stato di purezza, abbiamo preso l'occasione per studiarla un poco meglio.

(1) Gazz. chim. t. VI, p. 129.
(2) Ibid. t. XVII, p. 281.
(3) Ibid. t. XXIV, p. 279.

Siamo partiti da circa 900 grammi di estratto etereo della Z. sulphurea, che è un miscuglio di acido usnico e della sostanza $C_{27}H_{30}O_9$, con sordidina ed acido rangiformico. Sciolto tutto in benzolo bollente si raccoglie la parte che cristallizza pel raffreddamento, quindi si distilla un terzo circa della benzina, si lascia raffreddare, si raccoglie un'altra porzione di sostanza cristallizzata, che si unisce alla prima, e si tratta tutto con alcool bollente.

L'alcool usato per questo trattamento si svapora a piccolo volume, il residuo cristallino si tratta con solfuro di carbonio, e si termina di purificare per ripetute cristallizzazioni dall' alcool bollente. Ottenemmo così gr. 25 di sordidina pura, fusibile a 210°. Una combustione ci ha dato i seguenti risultati che sono abbastanza concordanti con quelli ottenuti precedentemente da Paternò:

Gr. 0,4874 di sostanza fornirono gr. 0,9350 di CO_2 e gr. 0,1590 di H_2O.

Cioè per 100:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{10}O_8$
Carbonio	52,32	53,06
Idrogeno	3,62	3,40

A conferma di questa formola abbiamo determinato il peso molecolare col metodo ebulliometrico di Beckmann in soluzione benzolica; la poca solubilità della sordidina in benzina ed in acido acetico non ci permise di avvalerci del metodo crioscopico.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
0,74	0°,064	309	294

Il dottor L. Brugnatelli ha avuto la gentilezza di esaminare cristallograficamente la sordidina, e ci ha comunicato quanto segue:

I cristalli della sordidina ottenuti dall'alcool hanno l'aspetto di brevi e sottilissimi aghetti molto brillanti e di color bianco che, esaminati al microscopio si presentano sotto forma di laminette molto allungate e limitate, quando non siano rotte od irregolarmente sviluppate, da contorno esagonale e più raramente rettangolare. Nei cristalli a contorno esagonale gli angoli piani tra i due

spigoli paralleli secondo i quali le laminette sono allungate, e gli spigoli corti, furono misurati al microscopio e si ebbero valori molto vicini a 109°.

Circa i caratteri ottici fu osservato quanto segue:

L'estinzione è parallela (rispetto alla normale) alla direzione di allungamento. A luce convergente si nota che la bisettrice acuta esce alquanto inclinata quasi al bordo del campo ottico dol microscopio, essendo il piano degli assi ottici parallelo alla direzione di allungamento.

Per questi caratteri si può con quasi sicurezza conchiudere che i cristalli di sordidina appartengono al sistema monoclino, e che la forma secondo le cui facce di essi sono tabulari, appartiene alla zona [010].

La sordidina fonde fra 209-210°, è inattiva alla luce polarizzata, alla temperatura di 22°, gr. 100 di alcool ne sciolgono gr. 0,46; e gr. 100 di acetone alla stessa temperatura gr. 4,34; è puro solubile nella benzina, nell'etere acetico, nell'acido acetico ecc., ma il miglior solvente è l'alcool nel quale si scioglie abbastanza a caldo e quasi niente a freddo; si scioglie pure a freddo nell'acido solforico sì fumante che ordinario riprecipitando inalterata per aggiunta di acqua.

La potassa e la soda sciolgono la sordidina decomponendola, tantochè per l'aggiunta di un acido precipita una sostanza rossiccia resinosa che si scioglie in tutti i solventi e che non ci è riuscito di cristallizzare. La potassa e la soda in soluzioae alcoolica diluita (10 °/₀) la sciolgono prontamente a freddo e ancor meglio a caldo; la soluzione poi allungata con acqua e trattata con un acido, lascia precipitare una sostanza bianca che raccolta, lavata e cristallizzata dall'acqua alcoolica si fonde fra 183 e 184°: l'alcoolato sodico ci ha forniti dei risultati ancora più soddisfacenti e di questa azione ce ne occupiamo più avanti. Bollita per mezz'ora con una soluzione satura di carbonato sodico si scioglie completamente, ma per l'aggiunta di un acido si separa in gran parte inalterata trasformandosi solo in piccolissima quantità nella sostanza fusibile a 183°.

Ossidata con acido nitrico diluito e con anidride cromica in soluzione acetica brucia completamente senza dare alcun prodotto caratteristico; fusa con potassa si decompone profondamente; non

reagisce coll'idrossilammina e colla fenilidrazina, non assorbe bromo; si resinifica per l'azione del pentacloruro di fosforo; non dà reazione col percloruro di ferro.

L'acido jodidrico la riduce decomponendola. Una determinazione col metodo di Zeisel ci ha fornito i seguenti risultati:
0,3315 gr. di sostanza dettero 0,2599 gr. di joduro d'argento.

Supponendo che si sia formato joduro di metile, si deduce per 100

OCH_3	10,34

numero che corrisponde molto bene alla formola $C_{12}H_7O_7OCH_3$ per la quale si calcola:

OCH_3	10,54

Azione dell'anidride acetica.

Coll'intento di prepararne il derivato acetico, abbiamo fatto bollire a ricadere 2 gr. di sordidina con 2 gr. di acetato sodico fuso e 8 gr. di anidride acetica per 5 ore: il prodotto della reazione ripreso con acqua lascia un residuo solido appena colorato in giallo che si lava con soluzione di carbonato sodico, poi si raccoglie, si tratta con alcool a caldo che discioglie la sostanza colorante e quasi niente il prodotto della reazione; questo vien ripreso con acetone nel quale si scioglie abbastanza a caldo e per raffreddamento si separa in cristalli bianchissimi in parte opachi e in parte trasparenti che si fondono fra 236-237° e che all'analisi ci fornirono i risultati seguenti:

Gr. 0,4770 di sostanza fornirono gr. 0,9142 di CO_2 e gr. 0,1536 di H_2O.

Cioè per 100:

Carbonio	52,26
Idrogeno	3,57

La teoria per un monoacetilderivato $C_{13}H_9(C_2H_3O)O_8$ richiederebbe 53,57 % di carbonio e 3,57 % d'idrogeno; per un biacetilderivato $C_{13}H_8(C_2H_3O)_2O_8$ 53,98 % di carbonio e 3,70 % di idrogeno.

I risultati ottenuti invece portano alla stessa composizione della sordidina, per la quale si calcola:

Carbonio	53,06
Idrogeno	3,40

e lo studio di questa sostanza, mostra infatti, come vedremo, che essa è altro che un polimero della sordidina.

Ma prima di ogni altro diamo posto allo studio cristallografico fatto con la solita cortesia dal dottor Brognatelli, il quale ci ha comunicato quanto segue:

Anche per questa sostanza a motivo della piccolezza dei cristalli non fu possibile eseguire che uno studio al microscopio, dal quale risulta che i cristalli appartengono con ogni probabilità al sistema triclino. Essi souo limitati generalmente da tre coppie di facce duo a due parallele, delle quali due coppie alquanto più sviluppate della terza, cosicchè i cristalli hanno l'aspetto di brevi prismetti terminati da una base inclinata. Assumendo le due coppie di facce più sviluppate come {100} e {010}, e l'altra coppia come {001}, si trova che l'angolo piano [100] : [001] è uguale a circa 77°,30′ e l'angolo [010] : [001] è uguale a circa 89°. L'estinzione sopra le facce delle forme {100} e {010} è inclinata, e per {001} la sua direzione fa con [001] un angolo di circa 5° nell'angolo ottuso [010] : [001] (A) e per {010} la direzione di estinzione fa con [001] e nell'angolo ottuso [100] : [001] (B) un angolo di circa 39°.

Dalle facce di {100} esce un asse ottico all'estremità del campo ottico del microscopio e dalle facce di [010] esce di poco inclinata la bisettrice acuta.

Questo nuovo composto non è affatto solubile nell'alcool alla temperatura di 22° ed anche pochissimo solubile a caldo; nell'acetone ed alla stessa temperatura se ne sciolgono gr. 0,66 %, mentre a caldo è molto più solubile, separandosi pel raffreddamento nelle forme cristalline più sopra descritte, e si fonde fra 236-237°. È pure solubile nel benzol, nell'acido acetico ma in proporzioni minori della sordidina.

Insieme alle ricerche cristallografiche e ai caratteri fisici riferiti, abbiamo creduto bene di determinarne la grandezza molecolare col metodo di Beckmann scegliendo come solvente il benzol, ed abbiamo avuti i risultati seguenti:

Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
0,97	0°,030	868	per $(C_{13}H_{10}O_8)_3$
1,93	0°,068	886	882

Questo composto oltre che per l'azione dell'anidride acetica, si ottiene pure per una lunga ebollizione della sordidina (da 15 a 20 ore) con cloruro d'acetile e col cloruro di benzoile, ma in questi casi accanto al polimero si formano pure i derivati acetilico e benzoilico, la cui separazione non è di attuazione tanto facile.

La soda e la potassa alcoolica lo decompongono abbastanza profondamente e l'alcoolato sodico fornisce l'acido fusibile a 184° che si ottiene direttamente per la stessa azione sulla sordinina.

Derivato benzoilico.

L'abbiamo ottenuto facendo bollire a ricadere per un'ora gr. 2 di sordidina con gr. 10 di cloruro di benzoile; la sordidina si scioglie quasi subito senza colorarsi molto e si osserva uno sviluppo lento di acido cloridrico; finita la reazione si versa il prodotto in acqua, si aggiunge carbonato sodico e si riscalda a b. m. fino a decomposizione completa del cloruro, con che si separa una sostanza solida abbastanza colorata che si tratta prima con alcool e poi con acetone bollente, dal quale solvente si separa incolora e cristallizzata o si fonde fra 222-223°.

L'analisi ci ha forniti risultati seguebti :

I. gr. 0,4490 di sostanza fornirono gr. 0,9414 di CO_2 e gr. 0,1504 di H_2O;

II. gr. 0,4442 di sostanza fornirono gr. 0,9470 di CO_2 e gr. 0,1494 di H_2O;

III. gr. 0,3408 di sostanza fornirono gr. 0,7160 di CO_2 e gr. 0,1176 di H_2O.

Cioè su 100 parti :

	trovato			calcolato per $C_{13}H_9O_8.C_7H_5O$
	I.	II.	III.	
Carbonio	57,17	58,12	57,32	60,30
Idrogeno	3,72	3,73	3,83	3,51

Naturalmente la poca concordanza di questi risultati colla teoria, indurrebbe facilmente a credere che si trattasse qui di un prodotto di decomposizione più che di un derivato benzoilico; ma, e come più sopra abbiamo avuto occasione di notare, il cloruro di benzoile esercitando un'azione polimerizzante sulla sordidina, accanto al de-

rivato benzoilico si è pure formato, in piccola quantità il polimero della sordidina, che forse e per la piccola quantità che abbiamo avuta per le mani, o per la solubilità, simile delle due sostanze, non ci fu dato in nessun modo di separare, dolenti che la esigua quantità di sostanza ci abbia impediti di tentare la preparazione su una proporzione più grande. Pertanto ammesso che si tratti qui di un miscuglio intimo di questi due composti è facile spiegare l'oscillazione dei risultati analitici riferiti, quando si pensi che il polimero della sordidina non contiene che 53,06 $^0/_0$ di carbonio in confronto del 60,30 $^0/_0$ che deve contenere il derivato benzoilico. Del resto che si tratti di un vero derivato benzoilico ce ne siamo assicurati saponificandolo con alcoo'ato sodico che lo ha scisso in acido benzoico, e nell'acido fusibile a 184^0 che si ha per l'azione dell'alcoolato sulla sordidina.

Oltrechè nell'acetone si scioglie questo derivato abbastanza bene nell'alcool, nel benzolo, e si separa in cristallini prismatici incolori o leggermente bianchi fondentisi fra 222-223^0.

Derivato acetilico.

Bollendo 2 gr. di sordidina con 20 gr. di cloruro di acetile, si osserva uno sviluppo di acido cloridrico che accenna di finire in capo a 4 ore, la sordidina si scioglie subito e il liquido si mantiene abbastanza incoloro; finita così la reazione si allontana l' eccesso del reattivo, si tratta con acqua che precipita una sostanza solida bianca; questa si lava con poco carbonato sodico e si cristallizza dall' alcool bollente da quale si separa subito ben cristallizzata, ma coll' apparenza di un miscuglio di più sostanze; e difatti la massa era costituita a volte di cristalli trasparenti e duri, a volte di cristalli minutissimi aghiformi e che neppure dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dall'acetone non ci è riuscito di separarli; i cristalli più distinti e duri fondevano fra 236-237^0 e quelli più minuiti verso 198-200^0. Malgrado l'impossibilità di separazione di queste sostanze e la mancanza assoluta di dati positivi per arrivare a qualche conclusione sulla composizione chimica di esse, noi riteniamo che, come succedo pel derivato benzoilico, anche qui il cloruro di acetile eserciti una azione polimerizzante più potente ancora del cloruro di benzoile, tanto da darci un miscuglio del derivato acetilico e del polimero.

Azione dell'amalgama di sodio in soluzione acetica.

Gr. 5 di sordidina sciolti nella quantità sufficiente di acido acetico glaciale si trattano con amalgama di sodio; l'amalgama si aggiunge poco per volta senza impedire che la massa si riscaldi, e se ne aggiunge tanta fino a che la soluzione si fa satura, da lasciar separare l'acetato sodico nel liquido riscaldato in ultimo a b. m.; si tratta poi la massa con acqua che precipita una sostanza fioccosa di color giallo ranciato, che si raccoglie, si lava e si cristallizza ripetutamente dall'alcool, dal qual solvente si separa sempre colorata e fonde verso 180°.

Trattata così per tre o quattro volte con alcool si riprende poi successivamente per altrettante volte con benzol bollente e si ottiene allora una massa bianca, voluminosa, di cristallini aghiformi flessibili che fondono fra 180-181° e che analizzati ci hanno forniti i dati seguenti:

I. gr. 0,4120 di sostanza fornirono gr. 0,8225 di CO_2 e gr. 0,1566 di H_2O;

II. gr. 0,2948 di sostanza fornirono gr. 0,5863 di CO_2 e gr. 0,1157

Cioè per 100:

	trovato		media
	I.	II.	
Carbonio	54,19	54,24	54,21
Idrogeno	4,22	4,35	4,19

da cui si ricava la formola:

$$C_5H_4O_3$$

per la quale si calcola

$$C = 53,57$$
$$H = 3,57$$

Abbiamo eseguito la determinazione del peso molecolare di questa sostanza coll'apparecchio di Beckmann in soluzione benzolica, ottenendo i risultati seguenti:

		Peso molecolare	
Concentrazione	Innalzamento	trovato	calcolato
0,83	0°,070	317	per $(C_5H_4O_3)_3$
2,49	0°,198	341	336

Secondo queste determinazioni la formola semplice ricavata dai dati analitici riferiti più sopra, va triplicata, per cui la formola del nuovo composto sarebbe:

$$C_{15}H_{12}O_9$$

Questa sostanza come dicemmo è solubile nell'alcool, nel benzol e in quasi tutti i solventi comuni, ma per separarla meglio dalle materie coloranti che la accompagnano, è convenientemente scioglierla nel benzol e poi aggiungervi a caldo l'etere del petrolio (porzione bollente fra 30 e 50°) finchè il liquido incomincia ad intorbidarsi, poi si aggiunge un altro po' di benzol e si lascia raffreddare, allora la sostanza si separa bianchissima e fonde fra 180-181°; il miscuglio poi di bonzol e ligroina svaporato abbandona una sostanza rossa cristallizza in ammassi prismatici durissimi fondentisi verso 277° e che per la esigua quantità non ci è riuscito di studiare ulteriormente.

Facendo bollire questo prodotto di riduzione per 10 ore con cloruro d'acetile, si osserva da principio un rapido ed abbondante sviluppo di acido cloridrico che decresce man mano, senza che per questo il liquido si colori; poscia distillata la massima parte del cloruro si tratta il residuo con acqua che precipita una sostanza solida bianca, che si lava con poco carbonato sodico e si cristallizza dall'alcool; per il raffreddamento si separa una sostanza bianca in cristalli laminari fondentisi fra 149-150° che analizzammo.

Gr. 0,4655 di sostanza fornirono gr. 0,9270 di CO_2 e gr. 0,1798 di H_2O.

Cioè per 100:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_9$
Carbonio	54,30	53,96
Idrogeno	4,29	3,70

Da questa sola analisi non possiamo arguire che questo sia un derivato acetilico del prodotto di riduzione tanto più che mancandoci la materia prima per seguitare le ricerche, non ci è riuscito faro adesso una determinazione d'acetile; però il punto di fusione e la forma cristallina dimostrano apertamente essere questa un derivato della prima, e noi ancora non disperiamo di poterci tornar

su non appena avremo nuovo e più abbondante materiale disponibile.

Azione dell' alcoolato sodico.

Nell'alcool prima raffreddato abbiamo aggiunto sodio a pezzetti fino ad avere una certa concentrazione, poi senza impedire il riscaldamento aggiungemmo tanto sodio d'avere una soluzione concentrata di alcoolato; a questa soluzione aggiungemmo gr. 2 di sordidina ed abbiamo riscaldato a ricadere per mezz' ora a b. m. La sordidina si sciolse subito, e trattato con acqua il prodotto della reazione si neutralizzò con acido solforico diluito, che sposta una sostanza leggermente giallastra; questa si raccolse, si lavò e si cristallizzò da un miscuglio di volumi eguali di acqua ed alcool, da cui si separa in bei cristalli aghiformi e leggermente colorati che purificati ancora per due successive cristallizzazioni si ottengono perfettamente incolori e si fondono fra 182-183°. Analizzati ci dettero i risultati seguenti:

I. gr. 0,3825 di sostanza fornirono gr. 0,7360 di CO_2 e gr. 0,1630 di H_2O.

II. gr. 0,3666 di sostanza fornirono gr. 0,7050 di CO_2 e gr. 0,1555 di H_2O.

Cioè su 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{13}H_{14}O_8$
	I.	II.	
Carbonio	52,49	52,62	52,34
Idregeno	4,94	4,71	4,69

Ne abbiamo poi determinata la grandezza molecolare col metodo di Beckmann in soluzione benzolica ed eccone i risultati:

Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
1,36	0°,065	561	per $(C_{13}H_{14}O_8)_2$
2,91	0°,135	577	596

per cui secondo questi dati la formola riportata più sopra bisogna raddoppiarla:

$$C_{26}H_{28}O_{16}$$

Questo prodotto ha reazione nettamente acida, è solubilissimo nell'alcool, nel benzol, nell'acido acetico, ed il solvente migliore è un miscuglio di volumi eguali di acqua ed alcool da cui si separa in bei cristalli bianchi, aghiformi che si fondono fra 182-183°.

Si scioglie a freddo nella soda, nell'ammoniaca, nel carbonato sodico dai quali solventi si separa nuovamente per l'aggiunta di un acido; le soluzioni però di ammoniaca sono colorate in violetto, e si fanno pure violette se si riscaldano quelle di soda e di carbonato, decomponendosi parzialmente.

Questa sostanza ha carattere veramente acido, e le soluzioni nell'ammoniaca e nel carbonato trattate con sali metallici precipitano dando così per doppia decomposizione dei sali insolubili; quello di argento riscaldato si decompone colorando la soluzione in violetto intenso.

Visto l'impossibilità d'avere dei sali caratterizzabili, abbiamo cercato di eterificarlo sciogliendolo nell'alcool metilico e saturando la soluzione con acido cloridrico, ma l'operazione non ci è riuscita perchè il composto è rimasto inalterato, e così pure ci è fallita l'azione del pentacloruro di fosforo e l'azione dell'ammoniaca sul prodotto della reazione del pentacloruro.

Ossidata con permanganato in soluzione alcalina e con acido nitrico diluito ($d = 1,20$) si distrugge completamente.

Questi sono i risultati delle ricerche che noi abbiamo istituite sulla sordidina, col pochissimo materiale che avemmo a nostra disposizione (gr. 25); da queste risulta probabilissimo che la sordidina contenga un ossimetile ed un ossidrile, ma nulla ancora ci è dato di affermare sulla sua costituzione.

Se, come speriamo, ci sarà dato di avere una nuova quantità di sordidina non mancheremo di continuarne lo studio.

Roma. Istituto Chimico.

Ricerche nel gruppo della canfora.

V. Azione della idrossilamina sulla anidride carbonica;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 23 agosto 1894*).

Esistono ancora poche ricerche sul modo di agire delle anidridi sulla idrossilammina. Lach ([1]) riscaldando una soluzione alcoolica concentratissima di anidride ftalica con cloridrato di idrossilammina in presenza di carbonato sodico ottenne lo stesso acido ftalilidrossamico (ftalilidrossilammina) preparato da Cohn ([2]) partendo dal cloruro di ftalile; operando nello stesso modo sulla anidride canforica ottenne un prodotto resinoso azotato che dopo parecchi giorni si solidificò cristallizzando, ma che non esaminò più da vicino. Finalmente Miolati ([3]) preparò gli acidi acetilidrossamico o propionilidrossamico riscaldando il cloridrato di idrossilammina colle corrispondenti anidridi. È mia intenzione lo studiare da questo punto di vista le anidridi di alcuni acidi bibasici e nella presente memoria descrivo i risultati ottenuti colla anidride canforica.

L'anidride canforica reagisce sulla idrossilammina colla massima facilità, quando si operi in soluzione alcoolica ed in presenza di etilato sodico. Poichè, come si vedrà in seguito, non si ottiene come prodotto della reazione una canforilidrossilammina corrispondente alla ftalilidrossilammina, ma un acido molto più complesso della formula $C_{30}H_{46}N_2O_{10}$, e ciò in qualunque proporzione si pongano a reagire l'anidride ed il cloridrato, mi sono attenuto da ultimo alle seguenti proporzioni, ed al seguente modo di operare.

Ad una soluzione bollente di 3 molecole di anidride canforica e 3 di cloridrato di idrossilammina nell'alcool molto concentrato, ho aggiunto una soluzione, pure alcoolica, di 5 atomi di sodio. Si separò immediatamente del cloruro di sodio, si filtrò dopo raffreddamento, ed il liquido che avea reazione alcalina, concentrato fortemente e lasciato in riposo si rapprese in breve in una massa di cristalli aghiformi, sericei. Essi vennero spremuti alla pompa, ri-

([1]) Berichte d. deut. chem. Ges. XVI, 1780.
([2]) Liebig's Annalen CCV, 295.
([3]) Ber. d. deut. chem. Ges. XXV, 699,

cristallizzati parecchie volte dall'alcool, nel quale sono abbastanza solubili a caldo, poco a freddo, e quindi analizzati.

I. gr. 0,3216 del sale diedero gr. 0,2089 d'acqua e gr. 0,6618 di anidride carbonica [1].

Gr. 0,3019 di sale diedero cmc. 11,4 di azoto alla temperatura di 28° ed alla pressione ridotta a zero di 764 mm.

Gr. 0,7428 di sale diedero gr. 0,1629 di solfato di sodio.

II. gr. 0,3321 di sale diedero cmc. 12,6 di azoto alla temperatura di 29° ed alla pressione ridotta a zero di 757,2 mm.

Gr. 0,6659 di sale diedero gr. 0,1449 di solfato di sodio.

III. gr. 0,4280 di sale diedero cmc. 16 di azoto alla temperatura di 13° ed alla pressione ridotta a zero di 755,9 mm.

Gr. 0,7690 di sale diedero gr. 0,1698 di solfato di sodio.

IV. gr. 0,6831 di sale diedero gr. 0,1475 di solfato di sodio.

E su cento parti :

	trovato				calcolato per $C_{30}H_{44}N_2O_{10}Na_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	56,12	—	—	—	56,42
H	7,22	—	—	—	6,89
N	4,23	4,19	4,49	—	4,39
Na	7,10	7,05	7,15	6,99	7,21

I valori ottenuti conducono alla formula $C_{15}H_{22}NO_5Na$ che deve, senza dubbio, venir raddoppiata, e rappresenta allora il sale di sodio d' un acido $C_{30}H_{46}N_2O_{10}$, il quale alla sua volta risulterebbe dalla combinazione di due molecole di canforilidrossilammina $C_{10}H_{14}O_2 : NOH$ e d'una di acido canforico

$$2C_{10}H_{14}O_2NOH + C_{10}H_{16}O_4 = C_{30}H_{46}N_2O_{10}$$

La reazione per la quale il sale ebbe origine si può quindi rappresentare colla equazione :

$$3C_{10}H_{14}O_3 + 2NH_4OCl + 4NaOC_2H_5 =$$
$$= C_{30}H_{44}O_{10}N_2Na_2 + 2NaCl + H_2O + 4C_2H_6O$$

[1] La combustione si fece in tubo chiuso mescolando intimamente la sostanza con cromato di piombo e bicromato potassico.

Nella preparazione si adoperò una molecola di cloridrato d'idrossilamina e corrispondentemente un atomo di sodio di più, è naturale quindi che, avvenuta la reazione il liquido sia rimasto alcalino in forza della idrossilamina libera, o dei suoi prodotti di decomposizione. Oltre il suddetto sale, non ho potuto constatare la formazione di altri prodotti; concentrando ulteriormente le acque madri delle quali s'è separata la prima porzione, se ne può ottenere una seconda, rimane finalmente un liquido sciropposo che, lasciato a se stesso solidifica poco a poco quasi interamente, e pare costituito sempre dallo stesso sale che traccio di impurità impediscono di separarsi in cristalli bene sviluppati. Anche poi variando di molto le proporzioni delle sostanze messe a reagire si rièsce ad isolare soltanto il sale sopradescritto. Le esperienze furono fatte con una molecola di anidride canforica, una di cloridrato di idrossilamina, due atomi di sodio, e con una molecola di anidride, due di cloridrato, tre atomi di sodio.

Il sale $C_{30}H_{44}N_2O_{10}Na_2$ è facilmente solubile nell'acqua, meno nell'alcool del quale, come fu accennato, si separa cristallizzato per raffreddamento; la sua soluzione acquosa dà con cloruro ferrico un precipitato giallo rossastro, se si acidifica prima con una goccia di acido cloridrico si ha collo stesso reattivo un coloramento rosso, violetto intenso, che scompare per l'aggiunta di acido in eccesso. La soluzione acquosa dà con acetato di piombo un precipitato bianco polveroso che fu analizzato dopo accurata lavatura. Si ottenne una quantità di piombo che conduce prossimamente alla formula $C_{30}H_{42}N_2O_{10}Pb_2$, infatti :

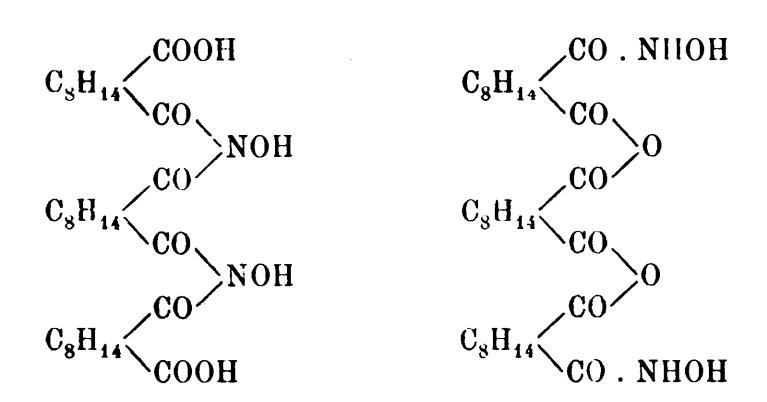
I. gr. 1,3641 del sale calcinato lasciarono gr. 0,5565 di ossido di piombo più piombo, dei quali 0,3677 di piombo.

II. gr. 1,2172 del sale calcinato lasciarono gr. 0,4920 di ossido di piombo più piombo, dei quali 0,3535 di piombo.

E su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{30}H_{42}N_2O_{10}Pb_2$
	I.	II.	
Pb	39,81	39,61	41,24

Per ciò che riguarda la formula di struttura dei due sali e dell'acido $C_{30}H_{46}N_2O_{10}$ si possono fare le seguenti ipotesi.

Sia che si ammetta per la canforilidrossilamina la formula simmetrica $C_8H_{14}\langle {}^{CO}_{CO} \rangle NOH$, o la dissimmetrica $C_8H_{14}\langle {}^{C(NOH)}_{CO\text{———}} \rangle O$ (altre formule sono poco probabili), si può prevedere che una molecola di acido canforico e due di canforilidrossilamina si uniscano in due modi, o mediante i residui NOH, o mediante atomi di ossigeno, cioè :

Ora tra queste due formule mi pare si debba escludere la seconda la quale rappresenterebbe l' acido in questione come un derivato monosostituito della idrossilamina. Infatti gli acidi monoidrossamici funzionano come monobasici e danno col cloruro ferrico un coloramento rosso violetto caratteristico, mentre l' acido presente non è bibasico, ma tetrabasico come risulta dalla composizione del sale di piombo, ed il suo sale di sodio non dà la reazione rosso violetta col cloruro ferrico che dopo acidificato con acido cloridrico, quando cioè, come si vedrà tra poco, non esiste l'acido libero, ma esistono i suoi prodotti di decomposizione. La prima formula invece rende meglio ragione della tetrabasicità dell'acido e del fatto che, come l'acido dibenzoidrossamico (col quale ha comune, non perfettamente la formula di struttura [1], ma l'essere un derivato bisostituito della idrossilamina) l'acido in questione precipita in giallo rossastro col cloruro ferrico [2].

(1) Nell'acido dibenzoidrossamico uno dei radicali dell'acido benzoico non è legato direttamente all'azoto, ma mediante l'ossigeno della idrossilamina.

(2) Lossen, Liebig's Annalen CLXI, 357.

Canforilidrossilamina

$$C_8H_{14}\begin{matrix}/CO\backslash \\ \backslash CO/\end{matrix}NOH \quad \text{ovvero} \quad C_8H_{14}\begin{matrix}/C(NOH)\backslash \\ \backslash CO\text{---}/\end{matrix}O$$

Per cercare di mettere in libertà l'acido corrispondente ai sali sopradescritti ho operato nel seguente modo. Ho sospeso in acqua il sale di piombo accuratamente lavato e lo ho decomposto con una corrente di idrogeno solforato. Il liquido separato del solfuro di piombo e concentrato, dapprima a fuoco diretto, poi a bagno maria lasciò per residuo un liquido denso che in breve si rapprese completamente in una massa cristallina. Questa lasciata per parecchio tempo in un essiccatore e poscia analizzata, diede numeri che corrispondono alla formula $C_{30}H_{46}N_2O_{10}$ dell'acido libero, infatti :

Da gr. 0,3047 di sostanza risultarono gr. 0,2172 d'acqua e gr. 0,6778 di anidride carbonica.

Da gr. 0,3250 di sostanza si svilupparono cmc. 12,8 di azoto alla temperatura di 28^0 ed alla pressione ridotta a 0^0 di 757,1 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{30}H_{46}N_2O_{10}$
C	60,67	60,61
H	7,92	7,74
N	4,37	4,71
O	27,04	26,94
	100,00	100,00

Però, quando mi accinsi a ricristallizzare la massa analizzata, mi accorsi facilmente non trattarsi di una sostanza unica, ma d'un miscuglio di acido canforico e canforilidrossilamina.

La separazione delle due sostanze non è facile, e si arriva approfittando del fatto che la prima è meno solubile nella benzina della seconda. Si scioglie tutta la massa nella benzina, ed al liquido convenientemente concentrato si aggiunge poco a poco etere di petrolio (p. eb. 50-80^0) nel quale ambedue le sostanze sono insolubili. Le prime porzioni si separano, a seconda del modo di operare, o addirittura cristalline, o sotto forma di un olio che però

rapidamente cristallizza; si decanta quindi il liquido soprastante e si continua ad aggiungere etere di petrolio raccogliendo separatamente parecchie porzioni. Tutte queste si trattano di nuovo con benzina fredda senza lasciarle però a contatto prolungato col solvente, una parte si discioglie facilmente ed è costituita principalmente dalla canforilidrossilamina, quella che rimane indisciolta è quasi tutta acido canforico. Ripetendo sistematicamente sulla soluzione benzinica la precipitazione con etere di petrolio, si può ottenere da una parte della canforilidrossilamina, dall'altra dell'acido canforico puri.

Durante il processo di separazione l'acido canforico si distingue dalla canforilidrossilamina, poichè si separa in cristalli meno allungati, e più nettamente, poichè la sua soluzione acquosa non dà col cloruro ferrico il colore rosso violetto intenso, che dà la canforilidrossilamina. L'acido canforico fu riconosciuto dal non contenere azoto e dalle sue proprietà, la composizione della canforilidrossilamina fu determinata mediante le seguenti analisi:

I. gr. 0,2229 di sostanza diedero gr. 0,1597 d'acqua e gr. 0,4990 di anidride carbonica.

Gr. 0,2022 di sostanza diedero cmc. 12 di azoto a 13° ed alla pressione ridotta a zero di 767,4 mm.

II. gr. 0,2559 di sostanza diedero gr. 0,1804 di acqua e gr. 0,5734 di anidride carbonica.

Gr. 0,3230 di sostanza diedero cmc. 20 di azoto a 19° ed alla pressione ridotta a zero di 767,2 mm.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{15}NO_3$
	I.	II.	
C	61,05	61,11	60,91
H	7,96	7,83	7,61
N	7,11	7,15	7,11

Da tutto ciò risulta che l'acido $C_{30}H_{46}N_2O_{10}$ non si può isolare dai suoi sali, appena messo in libertà si scinde in acido canforico e canforilidrossilamina secondo l'equazione:

$$C_{30}H_{46}N_2O_{10} = C_{10}H_{16}O_4 + 2C_{10}H_{15}NO_3$$

ed il coloramento violetto che si ottiene aggiungendo cloruro ferrico ad una soluzione del sale sodico acidulata con acido cloridrico, non è dovuta all'acido, ma alla canforilidrossilamina.

Trattandosi di preparare quest'ultima sostanza non è necessario partire dal sale $C_{30}H_{44}N_2O_{10}Na_2$ puro, ma si può ricorrere direttamente al prodotto grezzo della reazione dell'etilato sodico sul miscuglio del cloridrato di idrossilamina ed anidride canforica, segundo due vie diverse.

O alla soluzione alcoolica, contenente ancora il cloruro di sodio sospeso, si aggiunge poco a poco acido cloridrico, quanto basti a precipitare il sodio allo stato di cloruro, si filtra, si scaccia l'alcool a bagno maria ed il residuo secco, che in generale non è completamente cristallizzato, si tratta con benzina ed etere di petrolio come sopra. O meglio, separato il cloruro di sodio formatosi nella reazione primitiva, si scaccia la maggior parte dell'alcool, si scioglie in acqua il residuo e lo si precipita con acetato di piombo, proseguendo poi come sopra.

La canforilidrossilamina si separa dalla benzina addizionata di etere di petrolio in cristalli aciculari, splendenti, incolori, i quali dopo un certo tempo perdono il loro splendore per causa non determinata; è molto solubile nell' acqua, nell' alcool, nella benzina, insolubile nel solfuro di carbonio e negli eteri di petrolio, fonde a 225-226°. Dalla benzina per raffreddamento e dall'acqua per lenta evaporazione si separa talvolta in grossi cristalli. Quelli ottenuti dalla benzina furono trovati dal prof. La Valle non misurabili, quelli ottenuti dall' acqua e che erano colorati in giallo d'ambra per traccia di impurità in essi contenute, diedero all' esame cristallografico i seguenti risultati che trascrivo come me li comunicò gentilmente il prof. La Valle.

Da tre cristallini misurati si ebbe :
Sistema cristallino : trimetrico.
Costanti :

$$a : b : c = 1,047242 : 1 : 0,559645$$

Forme osservate : $\{110\}$, $\{011\}$, $k\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.
Combinazioni : id.

Angoli	Limiti	Medie	Calcolati	n
011 : 110	69°,15'—69°,26'	69°,19'	*	6
011 : $1\bar{1}\bar{1}$	58 ,27 —58 ,30	58 ,28	*	3
$1\bar{1}0$: $1\bar{1}1$	52°,2	52 ,2	52°,16',1''	3
011 : $1\bar{1}1$	61 ,49 —61 ,53	61 ,51	61 ,42 ,2	2
$0\bar{1}1$: $1\bar{1}1$	25°,00	25 ,00	25 ,00 ,5	2
$1\bar{1}0$: 110	91 , 2 —92 ,22	91 ,54	92 ,38 ,38	6
110 : $1\bar{1}1$	91 ,26 —91 ,38	91 ,32	91 ,37 ,4	2

I cristalli misurati sono allungati secondo l'asse verticale e terminati da un solo estremo, si presentano con la forma {111} emiedrica a facce inclinate. La loro piccolezza non permise osservazioni ottiche.

Come fu dianzi accennato, la canforilidrossilamina sciolta in acqua si colora fortemente in rosso per aggiunta di cloruro ferrico, essa ha la funzione di un acido monobasico; se infatti ad una sua soluzione alcoolica si aggiunge una soluzione pure alcoolica di sodio contenente un atomo di metallo per una molecola dell' acido, ha luogo uno sviluppo considerevole di calore, e il tutto si rapprende per raffreddamento in una massa di cristalli aghiformi, sericei che in seno all'acqua madre, o appena raccolti hanno un aspetto identico a quello del sale $C_{30}H_{44}N_2O_{10}Na_2$. Però lasciati all'aria, dopo poco tempo perdono completamente il loro splendore, ciò che non avviene per cristalli dell'altro sale.

Una porzione del prodotto cristallizzata ripetutamente dall'alcool e disseccata a 120°, diede all'analisi i seguenti risultati che conducono alla formula :

$$C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NONa \quad \text{ovvero} \quad C_8H_{14}\langle{}^{C(NONa)}_{CO\text{———}}\rangle O$$

La determinazione di carbonio e di idrogeno fu fatta in tubo chiuso con un miscuglio di bicromato potassico e cromato di piombo.

I. gr. 3586 di sostanza diedero gr. 0,2172 d' acqua e gr. 0,7156 di anidride carbonica.

Gr. 0,3391 di sostanza diedero cmc. 18,2 di azoto a 13° ed alla pressione ridotta a zero di 765,7 mm.

Gr. 0,6289 di sostanza diedero gr. 0,1938 di solfato di sodio.

II. gr. 0,4914 di sostanza diedero gr. 0,1555 di solfato di sodio.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_{14}NO_3Na$
	I.	II.	
C	54,42	—	54,79
H	6,73	—	6,39
N	6,42	—	6,39
Na	9,98	10,25	10,50

Questo sale sodico, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel caldo e nell'acqua, dà come l'acido libero la colorazione rosso violetta col cloruro ferrico. Non ho potuto determinare sperimentalmente la ragione della perdita dello splendore nei cristalli in causa della rapidità colla quale il fenomeno si produce, ma esso è molto probabilmente dovuto ad una perdita d'acqua o di alcool, infatti se il prodotto così modificato si pone a contatto di una piccola quantità di acqua o di alcool, si nota un innalzamento sensibile di temperatura il quale non si può spiegare che mediante una idratazione.

La canforilidrossilamina, che in base alla sua composizione dovrebbe essere costituita in modo analogo alla ftalilidrossilamina, presenta in confronto a questa delle differenze di proprietà molto caratteristiche. Mentre quest'ultima secondo le ricerche di Cohn (l. c.) dà un sale sodico colorato intensamente in rosso, il composto corrispondente della prima è incoloro, mentre la ftalilidrossilamina non si colora in violetto col cloruro ferrico che dopo ebollizione con idrato potassico, poichè si trasforma così nell'acido monoidrossamico $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\CONHOH\end{matrix}\right.$, la canforilidrossilamina dà addirittura la reazione colorata.

Queste differenze si potrebbero spiegare coll'ammettere che dei due derivati ossimidici, l'uno possegga la formula simmetrica $R\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NOH$, l'altro la dissimmetrica $R\left\langle\begin{matrix}C(NOH)\\CO\text{——}\end{matrix}\right\rangle O$, indicando

con R il gruppo C_8H_{14} dell'anidride canforica o il C_6H_4 della ftalica. In tale ipotesi sarebbe da attribuire la formula simmetrica alla canforilidrossilamina, l'altra alla ftalilidrossilamina, poichè quest'ultima risulta dal cloruro di ftalile per sostituzione dei due atomi di cloro col residuo ossimidico, ed al cloruro di ftalile compete probabilmente la formula dissimmetrica $C_6H_4\left<\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\right>O$.

Con ciò però rimane la difficoltà, che, qualunque sia la formula attribuita alla canforilidrossilamina, essa farebbe eccezione alla regola secondo la quale sono gli acidi monoidrossamici quelli che col cloruro ferrico si colorano in rosso. Anche questa anomalia però si toglierebbe di mezzo, ammettendo che la canforilidrossilamina non abbia la composizione determinata dalla analisi che allo stato secco, e che si sciolga nell'acqua assorbendone una molecola, che poi perderebbe di nuovo nel cristallizzare. Si avrebbe, cioè:

$$C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>NOH + H_2O = C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO\,.\,NNOH\\COOH\end{matrix}\right.$$

ed in tal caso quella che darebbe la reazione colorata non sarebbe la canforilidrossilamina come tale, ma un derivato monosostituito della idrossilamina.

Ammessa questa ipotesi, potrebbe anche darsi che la perdita di acqua o di alcool che si nota nel sale sodico della canforilidrossilamina non fosse dovuta ad acqua od alcool di cristallizzazione, ma che si separasse dapprima un sale della forma $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO.NHOH\\COONa\end{matrix}\right.$, il quale perdendo acqua si trasformasse nel composto $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>NONa$ ovvero $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C(NONa)\\CO\end{matrix}\right>O$ corrispondente ai risultati analitici. Questo sale rimesso poi a contatto dell'acqua vi si ricombinerebbe, donde lo sviluppo di calore.

Mentre la ftalilidrossilammina riscaldata con una molecola di idrato potassico si trasforma in acido ortoamidobenzoico, la can-

forilidrossilamina non subisce alcuna modificazione. Se invece si fa bollire la canforilidrossilamina con due molecole di idrato sodico, avviene una trasformazione analoga a quella osservata per la ftalilidrossilamina. Infatti se alla soluzione alcoolica di una molecola di canforilidrossilamina si aggiungono due atomi di sodio sciolti pure nell'alcool, si ottiene un liquido che per raffreddamento si rapprende, talora spontaneamente, talora per aggiunta di un cristallino del sale sodico dianzi descritto, in una massa dei soliti aghi sericei; se però si fa bollire per qualche tempo a ricadere, non si ottiene più in nessun modo la separazione dei cristalli, e se si scaccia l'alcool a bagno maria, rimane un residuo sciropposo, che non ho analizzato, ma che sarà probabilmente costituito dal sale sodico $C_8H_{14}\begin{cases} CONHONa \\ COONa \end{cases}$ [1]. Infatti, mentre la soluzione acquosa del sale sodico della canforilidrossilamina non precipita coll'acetato di rame, quella del sale $C_8H_{14}\begin{cases} CO\,.\,NHONa \\ COONa \end{cases}$ da un precipitato verde fioccoso, che dopo lavato accuratamente con acqua, nella quale è alquanto solubile, fornì all'analisi numeri che concordano abbastanza quelli con richiesti da un sale

$$C_8H_{14}\begin{cases} CO.NHO \\ COO \end{cases}\!\!\!>Cu + 2H_2O.$$

Gr. 0,4960 di sostanza tenuti a 150° sino a peso costante perdettero di peso gr. 0,0602.

Gr. 0,5229 di sostanza diedero gr. 0,1284 di ossido di rame.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{15}NO_4Cu + 2H_2O$
Acqua	12,12	11,52
Rame	19,61	20,32

(1) In tutte queste considerazioni mi sono sempre servito per gli acidi idrossamici della forma R . CO . NHOH, senza però intendere di darle la preferenza in confronto alla tautomera $R\,.\,C\begin{cases} OH \\ NOH \end{cases}$. I fatti esposti nel presente studio essendo estranei a tale questione.

Le soluzioni acquose del sale sodico e del sale ramico sopra descritti danno col cloruro ferrico la solita reazione colorata; la soluzione del sale ramico che è colorata in verde si decolora quasi per riscaldamento e lascia depositare un precipitato verde un po' più carico del precedente, il quale analizzato diede numeri che concordano prossimamente con quelli richiesti dal sale

$$C_8H_{14}\langle{}^{CO\,.\,NHO}_{COO\,\text{——}}\rangle Cu + H_2O \;;$$

infatti:

Gr. 0,6245 di sostanza tenuti a 130° sino a peso costante perdettero di peso gr. 0,0376, e diedero quindi gr. 0,1759 d'ossido di rame.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{15}NO_4Cu + H_2O$
Acqua	6,02	6,11
Rame	22,49	21,56

Questi due sali rappresentano quindi due modificazioni differentemente idrate della medesima sostanza, solubile l'una, insolubile l'altra.

I tentativi fatti per mettere in libertà l'acido monoidrossamico corrispondente al sale $C_8H_{14}\langle{}^{CO\,.\,NHONa}_{COONa}$ riuscirono, come era già da prevedere, vani. Aggiungendo a quest'ultimo in soluzione alcoolica tanto acido cloridrico da precipitare quasi completamente il sodio allo stato di cloruro, filtrando, scacciando l'alcool, riprendendo con benzina e svaporando da ultimo il solvente, rimase una sostanza cristallizzata la quale fu riconosciuta per canforilidrossilamina.

Anche il derivato $C_6H_4\langle{}^{CO\,.\,NHOH}_{COOH}$ dell'acido ftalico in soluzione acquosa è poco stabile, e si trasforma poco a poco perdendo acqua nella ftalilidrossilamina $C_6H_4\langle{}^{C(NOH)}_{CO\,\text{——}}\rangle O$. Nel mio caso, secondo la ipotesi fatta più sopra, la trasformazione avverrebbe

soltanto nel passaggio allo stato cristallino e sarebbe possibile anche la reazione inversa, ciò che per la ftalilidrossilamina secondo le osservazioni di Cohn, non avviene.

Come ho accennato in principio del lavoro, ho in animo di estendere le presenti ricerche ad altre anidridi, ho già anzi intrapreso lo studio da questo punto di vista della anidride ftalica e su di esso spero tra non molto di poter riferire.

Messina. Laboratorio di chimica della R. Università. Luglio 1894.

Ricerche nel gruppo della canfora.
VI. Azione dell'ipobròmito potassico sulla amide canforica;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 23 agosto 1894*).

La amide canforica necessaria fu preparata, seguendo presso a poco il metodo di Winzer ([1]), colla differenza che richiedendone delle quantità considerevoli, è più comodo far agire sull'etere canforilmalonico la ammoniaca in soluzione alcoolica che in soluzione eterea.

Perciò si discioglie l' etere canforilmalonico in alcool assoluto saturo di ammoniaca; da principio si ha un abbassamento di temperatura dovuto al fenomeno della soluzione, poi un innalzamento notevole dovuto alla reazione. Quando il liquido si è di nuovo raffreddato, si scaccia l' alcool e si riprende il residuo con acqua; questa discioglie la canforamide e lascia indisciolto l' etere malonico, e la maggior parte della canforimide formatasi in virtù di una reazione secondaria. Il liquido acquoso si agita un paio di volte con etere e si svapora quindi a bagno maria; rimane la amide cristallizzata. L'olio rimasto indisciolto nell'acqua, abbandonato a se stesso lascia deporre dei cristalli di imide, esso è costituito però

([1]) Liebig's Annalen CCLXXX, 307.

per la maggior parte da etere malonico che si può purificare per distillazione.

Finora ho fatto reagire il bromo e la amide in proporzioni equimolecolari. Affinchè la reazione riesca è bene operare su piccole porzioni; perciò a tre o quattro grammi di amide si aggiunge la quantità teorica di bromo, il che produce un innalzamento notevole di temperatura, senza che si svolgano fumi di acido bromidrico, si versa poi della potassa caustica al 10 $^0/_0$ in quantità sufficiente a fare scomparire il colore del bromo, da principio tutto si discioglie ed il liquido si riscalda molto, ad un tratto poi esso si intorbida per la separazione d'una sostanza cristallizzata, incolora.

Dalle acque madri si può separare un'altra porzione della medesima sostanza, facendosi passare una corrente di anidride carbonica, ovvero aggiungendo acido cloridrico in modo però che il liquido rimanga leggermente alcalino; se così facendo questo si colora in giallo per bromo messo in libertà, si aggiunge qualche goccia d'acido solforoso sino a che il colore scompaia. Il rendimento non è molto buono, avvengono delle reazioni secondarie rivelate dalla formazione di ammoniaca e di una piccola quantità di un liquido oleoso, avente odore di isonitrile.

La sostanza cristallizzata è solubile nelle basi, facilmente nell'alcool, meno nell'acqua; da questi ultimi solventi la si può ottenere facilmente cristallizzata per raffreddamento. Le analisi fatte su porzioni probabilmente non ancora perfettamente pure, e fondenti verso i 235^0, conducono alla formula $C_{10}H_{16}N_2O_2$, benchè si abbia sempre un leggero difetto di azoto. Infatti.

I. gr. 0,2012 di sostanza diedero cmc. 23,6 di azoto a 24^0 ed alla pressione ridotta a zero di 759,6 mm.

Gr. 0,2563 di sostanza diedero gr. 0,1933 di acqua e gr. 0,5800 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2019 di sostanza diedero cmc. 23,4 di azoto a 22^0 ed alla pressione ridotta a zero di 757,4 mm.

Gr. 0,2633 di sostanza diedero gr. 0,2004 di acqua e gr. 0,5887 di anidride carbonica.

III. gr. 0,1981 di sostanza diedero cmc. 23,6 di azoto a 27^0 ed alla pressione ridotta a zero di 761,9 mm.

Gr. 0,2817 di sostanza diedero gr. 0,2153 di acqua e gr. 0,6378 di anidride carbonica.

E su cento parti:

	trovato			calcolato per $C_{10}H_{16}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	61,72	60,98	61,75	61,23
H	8,38	8,45	8,49	8,16
N	13.29	13,21	13,36	14,28

Si tratterebbe quindi del derivato dell'acido canforico corrispondente alla benzoileneurea, formatosi in virtù delle seguenti reazioni dalla amide alla quale si attribuisca la formula simmetrica

$$C_8H_{14}\langle{}^{CONH_2}_{CONH_2} + Br_2 + 2KOH = C_8H_{14}\langle{}^{NCO}_{CONH_2} + 2KBr + 2H_2O$$

$$C_8H_{14}\langle{}^{NCO}_{CONH_2} = C_8H_{14}\langle{}^{NH\,.\,CO}_{CO\,.\,NH}$$

Il bromo cioè in soluzione alcalina trasformerebbe un solo gruppo amidico in isocianico; questo reagirebbe poi sul secondo gruppo amidico inalterato per chiudere la catena, formando una urea bisostituita.

Mi propongo di continuare queste ricerche sulla amide canforica.

Messina. Laboratorio di chimica della R. Università. Luglio 1984.

Ricerche sugli alcaloidi del melagrano.
Sui derivati della granatonina;
IL memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 24 agosto 1894*).

Nella nostra prima Memoria sulla granatonina [1], abbiamo dimostrato che da questo corpo, per successiva riduzione, si possono

(1) Vedi questa Gazzetta, XXIV, I, pag. 116.

ottenere i seguenti alcaloidi, che sono perfettamente comparabili ai derivati della tropina :

Granatonina, $C_9H_{15}ON$,
Granatolina, $C_9H_{16}(OH)N$,
Granatenina, $C_9H_{15}N$,
Granatanina, $C_9H_{17}N$.

Quest'ultimo si forma, come è noto, per idrogenazione della granatenina, o anche direttamente dalla granatolina, con acido jodidrico e fosforo a 240°, assieme ad esso prende origine però un' altra base, che contiene un metile di meno la *norgranatanina*,

$$C_8H_{15}N\ ,$$

il di cui studio l'anno scorso era rimasto incompleto.

V. [1] *Norgranatanina.*

Noi abbiamo ripreso perciò l'esame di questo interessante alcaloide ed in questo capitolo diamo la descrizione del suo comportamento.

Per ottenere più abbondantemente la norgranatanina conviene scaldare la granatolina a 260° invece che a 240°. Noi abbiamo scaldato, in ciascun tubo, 2 $^1/_2$ gr. di base, con 10 cc. di acido jodidrico e 1 gr. di fosforo durante 6-8 ore. Dopo il riscaldamento i tubi contengono spesso dei cristalli colorati in bruno, ma senza tener conto di essi conviene trattare il prodotto con potassa a distillare in corrente di vapore; se l'operazione è stata ben condotta l'alcaloide si solidifica già nel refrigerante. Il distillato viene trattato con potassa, per spostare la base, ed estratto con etere; dalla soluzione eterea, seccata con potassa fusa e convenientemente concentrata, si precipita la norgranatanina allo stato di carbamato mediante una corrente di anidride carbonica secca. Nella soluzione eterea rimane sempre un miscuglio delle 2 basi terziarie, fra cui predomina quasi esclusivamente la granatanina, giacchè il residuo passa sempre fra 189-193°; esso viene distillato e sottoposto a

[1] Continua la numerazione della precedente Memoria.

nuovo trattamento con acido jodidrico e fosforo. Da 10 gr. di granatolina si ottengono in questo modo circa 6 gr. di carbamato puro. Esso fonde a 135-136°.

La norgranatanina libera si ottiene scomponendo i suoi sali, cloridrato o carbamato, con un eccesso di potassa concentrata, in forma di aghetti bianchi, filiformi, facilmente solubili nell'etere, di un odore penetrante e disaggradevole. Per la grande avidità con cui attira l'anidride carbonica dell'aria, non abbiamo potuto determinare con esattezza il suo punto di fusione, che pare essere fra 50-60°.

Nella nostra precedente Memoria abbiamo descritto soltanto il cloroaurato, aggiungeremo ora, che il *cloridrato* forma una massa cristallina priva di colore, solubilissima nell' acqua ma non deliquescente;

il *cloroplatinato*, $(C_8H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, si separa dopo qualche tempo, aggiungendo cloruro platinico alla soluzione non troppo diluita del cloridrato. Cristallizzato dall'acqua acidulata con acido cloridrico, in cui non è molto solubile, forma tavolette gialle, che a 255° non fondono ancora.

0,2770 gr. di questo sale, seccato nel vuoto, dettero 0,0808 gr. di platino.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{32}N_2PtCl_6$
Pt	29,17	29,49

Già la formazione del carbamato dimostra che la norgranatanina deve essere una base secondaria, ma per accertare maggiormente questo fatto e nel tempo stesso anche la composizione del nuovo alcaloide, ne abbiamo preparato ed analizzato la nitrosammina ed il derivato benzoilico.

La *nitrosonorgranatanina*, $C_8H_{14}N . NO$, si ottiene facilmente trattando la soluzione concentrata del cloridrato con una soluzione, del pari concentrata, di nitrito sodico, in presenza d'acido cloridrico; si forma tosto un intorbidamento a cui fa seguito la separazione di una materia cristallina. Noi abbiamo scaldato poi il liquido fino ad ottenerlo limpido, per raffreddamento la nitrosammina cristallizza in gran copia. La si purifica facilmente dall' etere petrolico, da cui si separa in squame debolmente colorate in giallo, che fondono a 148°.

L'analisi ne confermò la formola :

I. 0,1619 gr. di materia ne dettero 0,3688 gr. di CO_2 e 0,1358 gr. di H_2O.

II. 0,1324 gr. di materia svolsero 20 cc. di azoto, misurati a $9^0,5$ e 760,6 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_8H_{14}N_2O$
	I.	II.	
C	62,12	—	62,33
H	9,32	—	9,09
N	—	18,16	18,18

La nitrosonorgranatanina si scioglie facilmente anche nell'etere, nel benzolo e nell'acqua bollente. Essa non dà la reazione di Liebermann, trattandola però con stagno ed acido cloridrico si riottiene facilmente l'alcaloide.

Noi abbiamo bollito 1 gr. di nitrosammina in soluzione cloridrica con limatura di stagno per circa mezz' ora. Il liquido, da cui per raffreddamento si separano dei cristalli, venne diluito con acqua a caldo fino a completa soluzione ed indi liberato dallo stagno con idrogeno solforato. Dal filtrato concentrato, si ottenne con potassa la base nella solita forma di aghi filiformi, che, sciolti nell'etere, dettero con anidride carbonica i noti prismi del carbamato, che fondevano a 136^0.

La *benzoilnorgranatanina*, $C_8H_{14}N . COC_6H_5$, venne preparata col metodo di Baumann, cioè con cloruro benzoilico in presenza di soda caustica. Ad 1 gr. di carbamato, trattato con soda al 10 per cento, si aggiunse, senza tener conto dei cristalli dell'alcaloide libero, che si erano separati, il cloruro benzoilico, agitando il miscuglio in un vaso a tappo smerigliato. A reazione compiuta si estrae la materia cristallina, che surnuota sulla liscivia, con etere; la soluzione eterea viene quindi agitata prima con acido cloridrico diluito, poi con soda ed in fine lavata con acqua e seccata con cloruro calcico. Svaporando l'etere e cristallizzando il residuo dall' etere di petrolio, si ottengono aghi privi di colore, che fondono a 111^0.

All'analisi si ebbero numeri conformi alla suindicata formola.

0,1900 gr. di sostanza dettero 0,5455 gr. di CO_2 e 0,1437 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{19}NO$
C	78,30	78,60
H	8,40	8,30

Trasformazione della norgranatanina in α-propilpiridina.

La norgranatanina è isomera colle coniceine di A. W. Hofmann (1) e di Lellmann (2), ma sembra non essere identica con nessuna di esse, non per tanto la sua costituzione deve fino ad un certo punto corrispondere a quella di queste basi, perchè la norgranatanina dà, come la γ-coniceina, l'*α-propilpiridina* (3). Tale fatto ha naturalmente una grande importanza perchè dimostra la profonda analogia che esiste fra la granatolina e la tropina, giacchè è noto, che la noridrotropidina di Ladenburg può essere trasformata in α-etilpiridina.

Per ottenere l'α-propilpiridina abbiamo seguito il metodo di Hofmann, che già in tanti casi si è dimostrato efficacissimo per eliminare gli idrogeni addizionati, dai derivati della piridina e chinolina. A questo scopo abbiamo sciolto 3 gr. di carbamato di norgranatanina nell'acido cloridrico diluito ed abbiamo distillato il sale risultante, seccato a 110°, con un eccesso di polvere di zinco. L'operazione venne eseguita in un tubo a combustione a mite calore, facendo passare in principio ed in fine dell'esperienza una corrente di idrogeno. Tosto che la reazione incomincia, l'idrogeno si svolge dalla massa così abbondantemente, che la corrente esterna diviene superflua. Nel collettore si raccoglie un liquido oleoso, di odore piridico, i di cui vapori arrossano però intensamente una scheggia d'abete intrisa di acido cloridrico, perchè assieme alla propilpiridina si formano anche, in piccola quantità, dei prodotti pirrolici. Per eliminare questi, si scioglie la base nell'acido cloridrico diluito e si estrae con etere; la soluzione acquosa dà per svaporamento un residuo ancora molto colorato, che venne perciò

(1) Berichte **18**, pag. 7 e 112.

(2) Berichte **22**, pag. 1000.—Ibid. **23**, pag. 2141.—Liebig's Annalen **259**, pag. 193.

(3) Vedi E. Lellmann e W. Otto Müller, Berichte **23**, pag. 680.

ripreso con acido cloridrico concentrato e scaldato in tubo a 130°. Onde liberare la propilpiridina dalla base rimasta inalterata, si distilla il contenuto del tubo con potassa, si estrae con etere e si fa passare nella soluzione eterea, convenientemente seccata e concentrata, anidride carbonica. Noi abbiamo preferito studiare la base piridica allo stato di cloroplatinato e perciò la soluzione eterea, da cui s'era separato il carbamato di norgranatanina, venne agitata con acido cloridrico diluito; il cloridrato ottenuto per svaporamento, che era ancora colorato, venne ripreso con acqua e trattato con nero animale, in modo da ottenere una soluzione incolora, a cui venne in fine aggiunto il cloruro platinico. I cristalli, che si separarono, avevano subito il punto di fusione 170°, che si mantenne inalterato, anche dopo ulteriori cristallizzazioni dall' acqua, in cui si sciolgono abbastanza facilmente.

L' analisi condusse a numeri, che concordano esattamento con quelli richiesti dalla formola:

$$(C_8H_{11}N)_2 \,.\, H_2PtCl_6 \,.$$

I. 0,2948 gr. del sale, seccato nel vuoto, dettero 0,3182 gr. di CO_2 e 0,1034 gr. di H_2O.

II. 0,2052 gr. come sopra, dettero 0,0612 gr. di platino.

In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{16}H_{24}N_2PtCl_6$
C	29,44	—	29,47
H	3,89	—	3,68
N	—	29,82	29,85

Ladenburg [1] dà per il cloroplatinato di α-propilpiridina il punto di fusione 159-160°, però Lellmann e Müller [2], che ottennero questa base dalla γ-coniceina, trovarono anch' essi come noi, pel cloroplatinato un punto di fusione più elevato, cioè 172°. Questi chimici attribuiscono per ipotesi il disaccordo all'esistenza di due diverse α-propilpiridine, noi crediamo invece, che la differenza sia

[1] Liebig's Annalen, 247, pag. 20.

[2] Berichte, 23, pag. 681-682.

del tutto casuale, perchè le misure cristallografiche eseguite dal Prof. G. B. Negri sul nostro prodotto, coincidono perfettamente con quelle fatte da Wleugel e da Liweh su campioni di sostanza forniti loro dal Ladenburg, dunque col cloroplatinato che avrebbe il punto di fusione 159-160°.

Riportiamo per intero i dati numerici, che dobbiamo alla gentilezza del nostro amico Prof. G. B. Negri, e che compariamo con quelli trovati dai citati autori. In questo caso le misure cristallografiche hanno una grande importanza perchè, per una strana combinazione, anche il cloroplatinato di α-isopropilpiridina fonde secondo Ladenburg (1) a 170°.

	Wleugel		Liweh	Negri			
Angoli	Calcolati	Misurati		Medie	Limiti	n	Calcolati
001 : 100	—	87°,15'	87°,01'	87°,17'	87°,10' ½—87°,23'	8	87°,11'
111 : 1$\bar{1}$1	—	80 ,54	80 ,50	80 ,58 *	80 ,38 —81 ,09	14	—
001 : 111	—	63 ,04	63 ,01	63 ,04 *	62 ,49 —63 ,31	13	—
009 : 012	37°,29'	37 ,28	—	37 ,31	37 ,20 —37 ,37	15	37 ,30
001 : 11$\bar{1}$	66 ,11	66 ,08	66 ,54	66 ,12	66 ,02 —66 ,19	7	66 ,13
111 : 11$\bar{1}$	50 ,45	50 ,41	50 ,36	50 ,38	50 ,27 —51 ,07	7	50 ,43
100 : 111	50 ,43	—	50 ,48	50 ,46 *	50 ,33 —50 ,54	9	—
100 : 11$\bar{1}$	52 ,39	52 ,44	52 ,40	52 ,39	52 ,31 —52 ,54	9	52 ,39
111 : 012	41 ,01	41 ,08	—	40 ,59	40 ,45 —41 ,13	10	41 ,01
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	83 ,32	83 ,30	83 ,45	83 ,30	83 ,20 —83 ,40 ½	4	83 ,34

(1) Liebig's Annalen, **247**, pag. 23.

Dagli angoli asteriscati il Prof. Negri calcola le seguenti costanti:

$$a : b : c = 1,0625 : 1 : ,15368$$
$$\beta = 87^0,11',$$

che differiscono appena da quelle date da Wleugel :

$$a : b : c = 1,0622 : 1 : 5356$$
$$\beta = 87,13',$$

tanto che un maggiore accordo non si potrebbe desiderare. Il prof. Negri ha misurato inoltre altri 4 angoli, pei quali esiste del pari perfetta coincidenza fra osservazione e calcolo. Egli ha notato poi, come Wleugel, attraverso a (001) l' uscita dei due assi ottici, il cui piano è normale a (010). Gli assi compariscono sul lembo esterno del campo, formando un angolo assai piccolo. C'è forte dispersione con $\rho > v$. Il Prof. Negri osservò una sfaldatura assai perfetta secondo (001), che è sfuggita tanto a Wleugel che a Liweh.

La comparazione cristallografica dimostra dunque nel modo il più evidente che la base ottenuta dalla norgranatanina è l'α-propilpiridina.

VI. *Norgranatolina*, $C_8H_{15}NO$.

Ossidando a freddo la granatolina con permanganato potassico in soluzione alcalina si elimina un metile, e la base che risulta è secondaria. Come si vede anche in questo caso l'analogia di comportamento fra la granatolina e la tropina è perfetta, perchè, secondo le esperienze di Merling (1), questo alcaloide dà del pari per ossidazione col camaleonte una base secondaria, che egli chiama *tropigenina*, la quele corrisponde all'alcaloide, che noi proponiamo di chiamare *norgranatolina* :

tropina	$C_7H_{12}ONCH_3$	granatolina	$C_8H_{14}ONCH_3$
tropigenina	$C_7H_{12}ONH$	norgranatolina	$C_8H_{14}ONH$

Per preparare la nuova base vennero sciolti 5 gr. di granato-

(1) Liebig's Annalen der Chemie **216**, pag. 343.

lina in 200 gr. di acqua ed alla soluzione, resa alcalina con 5 gr. di potassa in 50 cc. di acqua, si aggiunse, a poco a poco ed agitando continuamente il liquido, 550 cc. di una soluzione al 2 per cento di permanganato potassico. L'ossidazione si compie agevolmente a freddo e dopo circa due ore tutto il camaleonte è scomposto. Si filtra e si lava ripetutamente con acqua fredda gli ossidi manganici e si concentrano i filtrati, acidificati con acido cloridrico, a b. m.

Il residuo salino, quasi incoloro che rimane indietro, contiene il cloridrato del nuovo alcaloide, che si ottiene senza difficoltà e subito abbastanza puro, sciogliendo il detto residuo in poca acqua, aggiungendo un forte eccesso di potassa solida ed estraendo con etere. La base si separa in aghetti bianchi, che sono poco solubili nell'etere; ripetendo però più volte il trattamento, si riesce ad esportare tutto il prodotto, che cristallizza poi, depositandosi sulle pareti del vaso, durante la concentrazione della soluzione eterea. Essendo la base così poco solubile nell'etere, questo si presta benissimo per purificarla e difatti basta lavarla a caldo con etere per ottenerla perfettamente pura. Il rendimento è ottimo, da 5 gr. di granatolina si ebbero 4 gr. di prodotto purissimo. La norgranatolina fonde a 134°.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla formola:

$$C_8H_{14}ONH\ .$$

0,1600 gr. di materia dettero 0,3973 gr. di CO_2 e 0,1557 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{15}NO$
C	67,72	68,08
H	10,81	10,63

La norgranatolina è assai solubile nell'acqua e nell'alcool, dall'etere, in cui si scioglie a caldo difficilmente, cristallizza in aghi o prismi privi di colore; stando esposta all'aria va lentamente in deliquescenza ed attira l'anidride carbonica.

Il *cloridrato* è un sale cristallino e deliquescente.

Il *cloroaurato,* $C_8H_{15}NO\ .\ HAuCl_4$, si ottiene subito per precipi-

tazione in forma di aghetti gialli, che cristallizzano dall'acqua acidulata in prismetti appiattiti, di un colore giallo pallido e fondono a 215°.

All'analisi si ottenne :

0,2868 gr. di sostanza, seccata sull'acido solforico, dettero 0,1170 gr. di oro.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{16}NOAuCl_4$
Au	40,79	41,04

Il *cloroplatinato* è solubilissimo e non si ottiene che lasciando svaporare la soluzione concentrata del cloridrato, trattata con cloruro di platino.

La *nitrosonorgranatolina,* $C_8H_{14}ON . NO$, dimostra che il nuovo alcaloide è base secondaria. Trattando la soluzione concentrata del cloridrato con nitrito sodico, si forma tosto un intorbidamento, a cui fa seguito la separazione di goccie oleose. Bollendo e poi raffreddando, il prodotto aumenta ma non si solidifica; venne estratto con etere parecchie volte, essendo poco solubile in questo solvente. Il residuo, sciolto nell'acqua bollente, si separa in foglietto larghe e quasi prive di colore, che fondono a 72-73°. Contengono acqua di cristallizzazione, che perdono stando a lungo nel vuoto. Il prodotto deacquificato fonde a 125°.

0,2694 gr. di sostanza perdettero nel vuoto sull' acido solforico, 0,0214 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}N_2O_2 + H_2O$
H_2O	9,06	9,58

Il prodotto anidro ha la suindicata formola , come lo prova la seguente determinazione di azoto :

0,1510 gr. di sostanza, deacquificata nel vuoto sull'acido solforico, svolsero 21,4 cc· di azoto, misurati a 19° e 755,8 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}N_2O_2$
N	16,27	16,42

Nè la nitrosammina idratata, nè quella anidra danno la reazione

i Liebermann, si comportano dunque a questo riguardo come la nitrosonorgranatanina.

Distillazione del cloridrato sulla polvere di zinco.

Anche la norgranatolina viene privata in questo modo dagli idro-eni addizionati, ma in luogo di un derivato piridico, si ottiene a *piridina* stessa. La catena laterale viene dunque staccata. Noi bbiamo distillato il cloridrato, seccato a 110°, proveniente da 2 gr. di base, nel modo anzidetto. La reazione non procede così rego-armente come nel caso precedente ed il prodotto, che ha intenso dore piridico, non si scioglie completamente nell'acido cloridrico. Anche questa volta abbiamo notato la presenza di derivati pirro-lici. La base venne perciò scaldata con acido cloridrico concen-rato, in tubo chiuso, a 130° ed il cloridrato, purificato nel modo già descritto, venne trasformato in cloroplatinato. Cristallizzando quest'ultimo da poca acqua, dette prismi rosso ranciati, che fon-devano a 236-237° ed aveano la composizione del *cloroplatinato i piridina :*

$$(C_5H_5N)_2 \,.\, H_2PtCl_6 \,.$$

,2802 gr. di sostanza dettero 0,3973 gr. di CO_2 e 0,1557 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}N_2PtCl_6$
C	21,20	21,15
H	2,38	2,11

Azione dell'acido jodidrico sulla norgranatolina.

La norgranatolina contiene ancora l'ossidrile e si comporta perciò oll'acido jodidrico come la granatolina; scaldandola con questo cido, in tubo, a 140°, si trasforma nel joduro :

$$C_8H_{14}JN \,.\, HJ \ ,$$

il quale per azione della potassa dà la base corrispondente alla granatenina,

$$C_8H_{13}N ,$$

che noi chiameremo *norgranatenina*.

Noi abbiamo operato analogamente a quanto abbiamo fatto colla granatolina; 4 gr. di base vennero riscaldati, per circa 20 ore a 140° in un tubo chiuso, con 20 cc. di acido jodidrico distillato, della consueta concentrazione, e con 1 gr. di fosforo rosso. Siccome l'acido jodidrico salifica semplicemente l'ossidrile e non si scompone, non si trova pressione nel tubo. Il prodotto della reazione è un liquido, in cui, assieme al fosforo rimasto inalterato, si notato sospesi dei cristalli senza colore. Trattando tutto con poca acqua e scaldando, questi si disciolgono e si può separare il fosforo per filtrazione; dalla soluzione acida si depongono, dopo 24 ore, dei prismi incolori, che sono il joduro della sopraindicata composizione. Separati dal liquido e cristallizzati dall'acqua, in cui anche a caldo non sono molto solubili, fondono a 221° con decomposizione.

L'analisi ne confermò la suindicata formola:

I. 0,2752 gr. di sostanza dettero 0,2538 gr. di CO_2 e 0,1028 gr. di H_2O.

II. gr. 0,1648 di sostanza dettero 0,2045 gr. di AgJ.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_{15}NJ_2$
	I.	II.	
C	25,15	—	25,33
H	4,15	—	3,96
J	—	67,07	67,02

Il liquido acido, da cui si separarono i cristalli ora descritti, dà per trattamento con un eccesso di potassa, un alcaloide oleoso, di odore poco intenso ma disaggradevole, che venne estratto con etere. Facendo passare nella soluzione eterea, seccata con potassa deacquificata e convenientemente concentrata, una corrente di anidride carbonica secca, si depositano sulle pareti del vaso dei cristalli, privi di colore, che fondono a 104-106°.

Da 4 gr. di norgranatolina si ottennero nel modo ora descritto. 0,5 gr. del joduro $C_8H_{15}NJ_2$ e 3,6 gr. del carbamato.

Noi non abbiamo fatto uno studio completo della base che si ottiene dalla norgranatolina per azione dell'acido j didrico a 140°, ma non dubitiamo, che essa sia la norgranatenina della suindicata formola $C_8H_{13}N$.

Come si vede, tutte le basi secondarie di questo gruppo hanno la proprietà di combinarsi coll'anidride carbonica, proprietà che manca alle corrispondenti basi terziarie. Il composto solido suacnato, che fonde a 104-106°, sarà senza dubbio il *carbamato di norgranatenina.*

Noi non lo abbiamo analizzato, ma ce ne siamo serviti per preparare degli altri sali.

Il *cloridrato di norgranatenina*, forma dei prismi che all'aria lentamente vanno in deliquescenza. A 250° non fondono ancora.

Il *cloroaurato di norgranatenina*, $C_8H_{13}N \cdot HAuCl_4$, si ottiene in forma di precipitato giallo, che cristallizza dall'acido cloridrico diluito in pagliette gialle, splendenti, che fondono a 186°.

All'analisi si ottennero i seguenti numeri:

I. 0,2969 gr. di sostanza dettero 0,2306 gr. di CO_2 e 0,0868 gr. di H_2O.

II. 0,4064 gr. di sostanza dettero 0,1732 gr. d'oro.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_{14}NAuCl_4$
	I.	II.	
C	21,18	—	20,78
H	3,25	—	3,03
Au	—	42,62	42,43

Il *cloroplatinato di norgranatenina*, $(C_8H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, precipita in forma di tavolette di un colore giallo rossastro. A 260° non fondo ancora.

0,1390 gr. di questo sale dettero 0,0422 gr. di platino.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{28}N_2PtCl_6$
Pt	30,36	30,32

La norgranatolina dà dunque coll'acido jodidrico il jodidrato del corrispondente joduro:

$$C_8H_{13}(OH)NH + 2HJ = H_2O + C_8H_{13}JNH \cdot HJ,$$

il quale perde per azione dell'alcali facilmente acido jodidrico per trasformarsi in norgranatenina:

$$C_8H_{13}JNH \cdot HJ - 2HJ = C_8H_{12}NH.$$

La serie completa delle basi, dà noi derivate dalla granatonina è dunque la seguente:

Granatonina, $C_8H_{12}ONCH_3$.

Granatolina,	$C_8H_{13}(OH)NCH_3$,	*Norgranatolina*,	$C_8H_{13}(OH)NH$,
Granatenina,	$C_8H_{12}NCH_3$,	*Norgranatenina*,	$C_8H_{12}NH$,
Granatanina,	$C_8H_{14}NCH_3$,	*Norgranatanina*,	$C_8H_{14}NH$.

Alla fine della nostra prima Memoria non abbiamo creduto conveniente aprire la discussione intorno alla struttura di questi alcaloidi. Il riserbo era allora quanto mai opportuno, perchè ci mancava ancora la cognizione di un fatto di fondamentale importanza: la trasformazione della norgranatanina in α-propilpiridina. Questo passaggio determina esattamente le relazioni che esistono fra i nostri alcaloidi ed i derivati dell'atropina; le analogie che manifestano, in tutto il loro comportamento chimico, la tropina e la granatolina e che continuano a sussistere nei loro derivati, facevano prevedere una profonda somiglianza di costituzione fra questi due gruppi di basi, questa somiglianza trova ora esatta espressione nel fatto, che mentre la noridrotropidina può essere trasformata in α-etilpiridina, la norgranatanina dà, con lo stesso processo, l'α-propilpiridina.

La granatolina è dunque l'omologo superiore della tropina, ed anche la posizione del metile, per cui essa differisce da quest'ultima, è fino ad un certo punto determinata. Se però in base a questo ravvicinamento, si tenta di costruire la formola di struttura della granatonina o dei suoi derivati, si incontrano difficoltà, che dimostrano come il materiale sperimentale sia ancora insufficiente alla soluzione del problema. Le considerazioni, che noi crediamo opportuno di fare, sono perciò da riguardarsi come un primo tentativo, che noi pubblichiamo col *massimo* riserbo.

I fatti finora meglio accertati e più importanti, di cui bisogna tener conto, sono sopratutto due: la formazione di acido fenilgliossilico ($C_6H_5 . CO . COOH$) per ossidazione del *granatone*, $C_8H_{10}O$, ed il suaccennato passaggio della norgranatanina alla α-propilpiridina. In quanto al granatone la sua costituzione non è ancor sicura, tutto però farebbe supporre, che esso sia un diidroacetofenone. Tenendo conto di ciò e della analogia esistente fra tropina e granatolina, si potrebbe attribuire alla granatolina la seguente formola di struttura:

```
         CH
      HC//  \CH2
       |     |
      H2C\  /CH—CH2 . CO . CH3
          N
         CH3
```

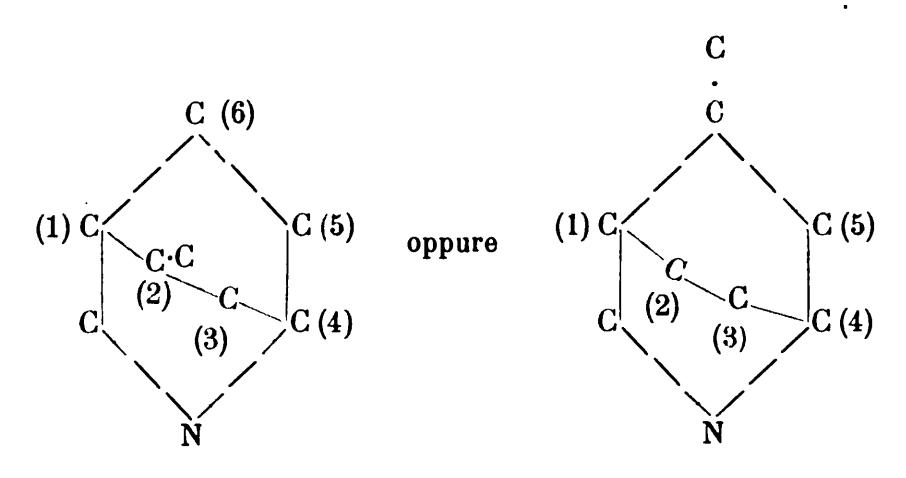
che corrisponderebbe a quella che Ladenburg [1] dà ora alla tropina. Questa formola renderebbe conto senza difficoltà della trasformazione della norgranatanina in α-propilpiridina, e potrebbe anche, fino ad un certo punto, spiegare la scissione del jodometilato di granatonina in dimetilammina e granatone, per ebollizione col barite:

```
      CH
   HC//  \CH H                      |                                  |
    :     |          ----->  CH2—CH=CH—CH=CH—CH.CO.CH3
   H2C\  /CH—CH H . CO . CH3 (1)   (2)  (3)  (4)  (5)  (6)
       N(CH3)2  J
```

il quale dà poi l'acido fenilgliossilico:

```
         CH2                             CH
    CH/(1)\CH . CO . CH3             HC//  \C . CO . COOH
    ||(2)(6)|             ->         ||     |
    HC(3)(5)HC                       HC\  //CH
      \(4)//                            CH
        CH
```

(1) Berichte **26**, 1066 e Liebig's Annalen **279**, pag. 351.

Dopo i recenti lavori di Merling noi non crediamo però, che le vedute di Ladenburg possano essere accettate senza discussione; a noi sembra anzi, che la formola della tropina sostenuta da questo illustre autore non corrisponda più a tutti i fatti e massime a quelli posti in rilievo da Eykmann ([1]). Se dunque la formola di Ladenburg non ci sembra più sostenibile, dobbiamo però aggiungere che anche quella di Merling non ci appare ancora sufficientemente provata. Data la grande analogia, che esiste fra la tropina e la granatolina, non è possibile trattare della costituzione di quest'ultima, senza toccare da vicino la difficile questione che riguarda la prima. Ora, ammettendo le formole di Merling per la tropina ed i suoi derivati, bisognerebbe attribuire agli alcaloidi da noi studiati una struttura fondamentale corrispondente ad uno dei due seguenti schemi :

onde spiegare la formazione di α-propilpiridina dalla norgranatanina; ma così facendo si trova una grande difficoltà a darsi ragione nel modo come possa ottenersi l' acido fenilgliossilico dal granatone. Perchè anche non facendo nessuna ipotesi sulla costituzione di quest' ultimo, nè sulla posizione e funzione dell' atomo di ossigeno nella granatonina, risulta evidente, che per scissione del jodometilato di questa, con eliminazione di dimetilammina, dagli schemi suindicati deriverà sempre un anello benzolico *bisostituito* in posizione " orto " (1,2 oppure 1,6), che naturalmente non può corrispondere all'acido fenilgliossilico.

([1]) Berichte **26**, pag. 1400.

Le formole di Merling non si prestano dunque a rappresentare la costituzione delia granatonina e dei suoi derivati e questa difficoltà le rende a nostro avviso poco attendibili in genere, perchè noi non crediamo che gli alcaloidi da noi studiati possano avere una struttura essenzialmente diversa da quella delle basi derivanti dall'atropina.

Per ora non stimiamo opportuno proporre un nuovo schema di formole, diverso da quello di Ladenburg e di Merling, perchè ci sembra che prima di farlo sia necessario attendere i risultati di ulteriori esperienze.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Giugno 1884.

Azione dell'acido nitroso sopra l'amminouracile e sopra l'amminoacetone [1];

nota di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 2 settembre 1894*).

In un lavoro pubblicato lo scorso anno [2] ho accennato al fatto scoperto da Behrend [3] che l'amminometiluracile, per azione dell'acido nitroso dà un composto diazoico.

$$CO\begin{matrix}\diagup NH-C.CH_3 \\ \\ \diagdown NH-CO\end{matrix}\!\!\!\!\gg C.NH_2 \longrightarrow CO\begin{matrix}\diagup NH-C.NOH \\ \\ \diagdown NH-CO\end{matrix}\!\!\!\!\gg C.N:N.OH$$

ed ho fatto rilevare come probabilmente questo comportamento del gruppo amminico dipenda dalla presenza della catena

$$-CO.C.NH_2$$

contenuta nella molecola di questa sostanza [4].

(1) Estratto dai Rend. della Accad. dei Lincei; vol. III, 2° sem. serie 5ª. Comunicazioni pervenute prima del 15 luglio 1894.

(2) Questa Gazzetta XXIII, II 442.

(3) Liebig's Annalen **245**, 213.

(4) Recentemente Philippe (Chem. Zeit. 1894, 642) e Marckwald (Ber. Be-

Anche l'acido amminouracilcarbonico si comporta in modo analogo, e per azione dell'acido nitroso dà il corrispondente diazocomposto

```
   ,NH—C . COOH                    ,NH—C . COOH
  /       \\                       /       \\
CO         >C . NH2   ——▷      CO         >C . N : N . OH
  \       /                       \       /
   `NH—CO                          `NH—CO
```

Questo acido, nelle opportune condizioni, può perdere una molecola di anidride carbonica per dare il diazouracile [1]

```
   ,NH—CH
  /      \\
CO        >C . N : N . OH
  \      /
   `NH—CO
```

Siccome però nell'acido amminouracilcarbonico c'è la presenza di un carbossile e dal metilamminouracile si ottiene l'ossima di un diazocomposto, così la trasformazione in questi casi non è netta e diretta, e la reazione si potrebbe interpretare in vario modo.

Era quindi da vedersi se la mia ipotesi era vera, se anche *l'amminouracile* stesso, per il solito trattamento, potesse venir trasformato nel derivato diazoico corrispondente. Anche questo composto contiene infatti il gruppo caratteristico —CO . C . NH_2— :

```
   ,NH—CH
  /      \\
CO        >C . NH2 ,
  \      /
   `NH—CO
```

e perciò era da aspettarsi che da questa sostanza si dovesse otte-

richte **27**, 1317) hanno studiata l'azione dell'acido nitroso sopra alcune amminopiridine da essi preparate.

Dai risultati delle sue ricerche Philipps conclude che " le amminopiridine ed i derivati delle stesse, al pari delle ammine della serie alifatica, non sono in grado di dare diazocomposti stabili ".

Questo fatto interessante porta un nuovo appoggio alle mie vedute; il residuo piridico infatti è sprovvisto di carattere negativo.

[1] Liebig's Annalen, **258**, 358.

nere lo stesso diazocomposto che si può avere dall' acido diazouracilcarbonico, per eliminazione di anidride carbonica.

Io sono partito, secondo le indicazioni date da Behrend, dall'etere uramidocrotonico, che si ottiene condensando l'urea con l'etere acetacetico. Questo etere venne trasformato nel metiluracile dal quale, per trattamento con acido nitrico e solforico concentrati, ebbi il nitrouracile. Il nitroderivato venne in seguito trasformato nell' amminoderivato per riduzione con stagno ed acido cloridrico.

L'amminouracile in tal modo ottenuto venne disciolto nella voluta quantità di acido cloridrico diluito, e la soluzione neutra venne trattata con soluzione acquosa e concentrata di nitrito sodico, avendo cura di raffreddare. Dopo qualche istante si separa un precipitato rossastro cristallino, che viene purificato ricristallizzandolo con precauzione dall'acqua bollente.

Il composto in tal modo ottenuto presenta tutti i caratteri del diazouracile preparato da Behrend ed Ernert [1] dall'acido amminouracilcarbonico.

La sua identità viene inoltre confermata dalla seguente determinazione di azoto.

Gr. 0,1770 diedero cc. 53 di azoto a 15^0 e 750 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_4H_4N_4O_3$
N	35,64	35,89

Questo risultato prova perciò in modo non dubbio che la presenza del gruppo carbonilico, anche in questo caso, è sufficiente ad imprimere al residuo amminico la facoltà di trasformarsi nel residuo diazoico. Questo esempio presenta inoltre uno speciale interesse, giacchè dimostra che nel caso in cui il carbonio, cui è unito al gruppo amminico, sia sprovvisto di atomi d' idrogeno, il gruppo diazoico esiste a catena aperta

$$R . C . NH_2 \longrightarrow R . C . N : N . OH \ (^2).$$

(1) Liebig's Annalen, 258, 358.

(2) Si comprendo però facilmente che si potranno ottenere diazocomposti a catena aperta anche da taluni amminoderivati della forma

$$R . CH . NH_2 \quad e \quad R . NH . NH_2 .$$

Per gli amminoderivati della prima forma, ancora non sono conosciuti esempi di

Per dare alle mie vedute un carattere di maggior generalità ho intrapreso lo studio del comportamento di altre chetoammine rispetto all'azione dell'acido nitroso. Sebbene queste ricerche sieno appena incominciate, tuttavia accennerò brevemente ad alcuni risultati i quali non lasciano dubbio veruno sulla natura dei prodotti da me ottenuti.

Una chetoammina semplice ed interessante è l'*amminoacetone*

$$CH_3 . CO . CH_2 . NH_2 ,$$

che io ho preparato per riduzione dell'isonitrosoacetone

$$CH_3 . CO . CH : NOH ,$$

questo genere. È noto però, dalle belle ricerche di Thiele, che l'amminoguanidina $\begin{matrix} NH_2 \diagdown \\ NH \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C . NH . NH_2$ per azione dell'acido nitroso, in soluzione nitrica, dà il nitrato di diazoguanidina $\begin{matrix} NH_2 \diagdown \\ NH \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C . NH . N : N . NO_3$, in cui il gruppo diazoico è a catena aperta. Ma quando si tratta il nitrato di diazoguanidina con i sali di acidi (carbonati o acetati), oppure con soda, allora la catena si chiude per formare composti anidrici (acido azotidrico ed acido amminotetrazotico). Lo stesso vale probabilmente per tutti quei derivati diazoici (a catena aperta) che conservano ancora sufficienti proprietà basiche per poter venir salificati dagli acidi forti. Questo comportamento si potrebbe anche spiegare in altro modo. Ricordando il parallelismo, da me rilevato l'anno scorso, fra i derivati dell'acido nitroso e quelli del diazobenzolo, è chiaro che la stessa analogia sussiste anche fra le ossime ed il diazobenzolo:

$$R . CH : N . OH \qquad C_6H_5 . N : N . OH .$$

E siccome le ossime possono esistere nelle due forme stereoisomere

$$\begin{matrix} R . CH \\ \| \\ N . OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R . CH \\ \| \\ HO . N \end{matrix} ,$$

si potrebbe ammettere che lo stesso valga anche per i derivati dei diazocomposti:

$$\begin{matrix} R . N \\ \| \\ N . R \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R . N \\ \| \\ R_1 N \end{matrix} .$$

Nei composti diazoici della seconda forma dovrebbe essere maggiore la tendenza di anidrificarsi fra il gruppo R ed il residuo R_1.

Sopra queste considerazioni ritornerò a suo tempo.

seguendo il metodo da me proposto lo scorso anno. Il cloridrato in tal modo ottenuto è identico a quello descritto da Gabriel e Pinkus [1].

Il cloridrato dell'amminoacetone venne lasciato per molto tempo nel vuoto sopra la calce, affine di eliminare quasi completamente l'eccesso di acido cloridrico, che esso perde con grande lentezza in causa della sua forma sciropposa. La straordinaria igroscopicità infatti di questa sostanza e la difficoltà, o per meglio dire la quasi impossibilità di averla pura (finora non si è potuta analizzare) rendono difficile lo studio di queste reazioni.

Alla soluzione del cloridrato dell'amminoacetone nella minor possibile quantità di acqua, in un imbuto a chiavetta, venne aggiunto etere ed alcuni pezzetti di ghiaccio e quindi trattata con soluzione concentrata di nitrito sodico. Si agita allora sollecitamente dopo aver aggiunto qualche goccia di acido solforico diluito. L'etere viene quindi lavato con carbonato sodico, e quindi, dopo averlo seccato, si evapora nel vuoto.

Rimane un olio giallo, dotato di odore speciale, e che per azione dell'acido cloridrico si decompone con viva effervescenza. Per azione dell'acido bromidrico si decompone del pari con sviluppo d'azoto, cessato il quale si nota l'odore pungente e caratteristico del bromoacetone.

In causa della piccola quantità di sostanza di cui io potevo disporre, non ho potuto studiare ulteriormente queste reazioni nè i prodotti che in tal modo si formano. Tale comportamento però dimostra che con tutta probabilità anche in questo caso si ottiene un composto diazoico, che altro non potrà essere che il *diazoacetilmetano* (monochetazometilgliossal):

$$CH_3 . CO . CH\left\langle \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \right. .$$

Come era prevedibile, la reazione procede diversamente quando si sottoponga ad analogo trattamento il cloridrato del *diamminoacetone*

$$NH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . NH_2 :$$

(1) Berl. Berichte, 23, 2197.

Questa sostanza è stata preparata la prima volta da Rügheimer; io però l'ho ottenuta seguendo le indicazioni di Gabriel e Posner per riduzione del diisonitrosoacetone.

Trattando il cloridrato del diamminoacetone con nitrito sodico e quindi acidificando con una goccia di acido acetico diluito, improvvisamente avviene un copiosissimo sviluppo di azoto. In questo caso, finora, non mi è stato possibile di avere un composto diazoico. Questo fatto, come ho accennato, si poteva prevedere. Nel diamminoacetone infatti vi sono due gruppi amminici, disposti simmetricamente rispetto al carbonile. L'azione positiva dell'uno compensa il carattere negativo del gruppo carbonilico, e perciò questa sostanza si comporta rispetto all'acido nitroso come le ammine a residui positivi od indifferenti.

In un'altra comunicazione descriverò dettagliatamente i prodotti che si ottengono dall'amminoacetone.

Bologna, giugno 1894.

Sul composto del pirrolo con l'acido ferrocianidrico;

nota di C. U. ZANETTI.

Lo scorso anno ([1]), in un lavoro pubblicato assieme al prof. Ciamician, venno dimostrato: che la soluzione cloridrica di pirrolo dà, in condizioni opportune, con gli ordinari reattivi degli alcaloidi dei sali ben definiti, fra i quali merita il maggiore interesse, sia per la sua stabilità, sia per essere cristallino, quello che si ingenera allorchè la soluzione cloridrica del pirrolo si tratta con una soluzione acquosa di prussiato giallo.

La composizione del prbdotto che in tal modo si ottiene, corrisponde a quella rappresentata dalla formula:

$$(C_4H_5N)_4 \,.\, H_4Fe(CN)_6 \,,$$

però, malgrado la semplicità di questa, che lo farebbe apparire come un sale normale dell'acido ferrocianidrico, questo corpo non può essere considerato come il vero e proprio ferrocianuro di pirrolo, poichè per trattamento con un alcali non si riottiene la base inalterata, ma bensì una sostanza resinosa la quale evidentemento sarà un prodotto di polimerizzazione.

Questa nostra osservazione, venne confermata in quest'anno dal prof. Dennstedt il quale assieme a Voigtländer ([2]) trovarono che l'acido cloridrico polimerizza anche a basse temperature il pirrolo trasformandolo in diversi prodotti fra i quali predomina un composto cristallino che sarebbe il tripirrolo.

Siccome del composto ferrocianidrico del pirrolo non venne fatto l'anno scorso che breve cenno, credo necessario darne una più dettagliata descrizione, anche perchè recentemente il Dennstedt ([3]) non è riuscito ad ottenerlo.

In 200 cc. di acido cloridrico al 10 per cento mantenuto freddo con acqua e ghiaccio vennero introdotti, a poco per volta ed agi-

([1]) Gazz. chim. XXIII. II, pag. 423.
([2]) Berichte, XXVII, pag. 476.
([3]) Loco citato.

tando continuamente, 10 grammi (4 molecole) di pirrolo recentemente distillato; la dissoluzione si compie abbastanza facilmente ed il liquido che così si ottiene, il quale è colorato in giallo paglierino, e mai perfettamente limpido, si filtra rapidamente tenendo il tutto a bassa temperatura. Alla soluzione limpida così ottenuta, che ha una leggiera tinta verde, se ne aggiunge un'altra fatta con 15 grammi (1 molecola in leggiero eccesso) di ferrocianuro potassico cristallizzato sciolti in 75 cc. di acqua distillata; tosto si forma un abbondante precipitato bianco, cristallino che si raccoglie su filtro rapidamente servendosi di una pompa di aspirazione. La sostanza viene tolta dall'imbuto e trattata, entro capsula con 100 cc. di acqua distillata, quindi raccolta nuovamente sul filtro; dopo tre o quattro di questi lavaggi il prodotto si mette a disseccare nel vuoto in presenza di acido solforico e di potassa anidra.

L' analisi del prodotto così purificato, il quale però durante il periodo del disseccamento si colora in giallo verdognolo, confermò la composizione attribuitagli l' anno scorso, corrispondente cioè a quella calcolata per la formula:

$$(C_4H_5N)_4H_4Fe(CN)_6 .$$

I. gr. 0,1702 di sostanza dettero gr. 0,3390 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O.

II. gr. 0,1262 di sostanza svolsero cc. 32,4 di azoto misurati a 23°,7 ed a 750 mm. di pressione.

III. gr. 1,0382 di sostanza diedero gr. 0,1692 di Fe_2O_3.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_{22}H_{24}N_{10}Fe$
	I.	II.	III.	
C	54,32	—	—	54,58
H	5,30	—	—	4,95
N	—	29,24	—	28,95
Fe	—	—	11,39	11,52

Il composto che il pirrolo dà con l' acido ferrocianidrico è abbastanza solubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool, però nè dall'uno nè dall'altro di questi due solventi può essere cristallizzato perchè si decompone col riscaldamento; esso è alterabile tanto alla

luce che all'aria, e per buona riuscita della preparazione conviene operare con la massima sollecitudine, ed in un ambiente poco illuminato.

La sostanza ora descritta viene decomposta prontamente dalla potassa, però, come s'è già detto, non si riottiene così il pirrolo, ma bensì in gran parte una sostanza bianca caseosa , la quale si rapprende in una massa amorfa che a poco a poco va colorandosi; per le sue proprietà questo corpo non si presta ad essere purificato. Dal filtrato l'etere estrae un olio che non tarda a solidificare e che ricorda molto la sostanza cristallina che Dennstedt e Voigtlànder ottennero dalle soluzioni cloridriche del pirrolo.

Per non intralciare le ricerche di questi chimici mi astengo per ora da ulteriori comunicazioni, e mi limito a dire che tanto i prodotti da me ottenuti, quanto quelli descritti da Dennstedt e Voigtländer, danno tutti in soluzione cloridrica con il ferrocianuro potassico il composto cristallino di cui tratta questa nota.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Agosto 1894.

Azione del cloruro di solforile sui fenoli e i loro eteri. II;

di A. PERATONER ed A. GENCO.

(*Giunta il 14 settembre 1894*).

Idrochinone

In una nota precedente [1] fu dimostrato che il fenolo, la resorcina e la floroglucina reagendo col cloruro di solforile a temperatura non troppo elevata lasciano entrare nella loro molecola tanti atomi di cloro quanto è il numero degli ossidrili in essi contenuti; e venne ritenuto come assai probabile che il cloro andasse ad occupare rispetto all'ossidrile la posizione *para*.

Dall'ulteriore studio con fenoli monovalenti, che sarà pubblicato

[1] Peratoner e Finocchiaro. Gazz. chim. **24**, I, 236.

fra non molto, si rileva che la clorurazione in posizione *para*, se non costante, è però la più frequente formando eccezione solamente qualche fenolo che con fenomeni speciali fornisce l' ortocloroderivato.

In questa seconda nota noi esporremo intanto i risultati delle esperienze che istituimmo con lo stesso indirizzo sull' idrochinone. Questo fenolo ci sembrò meritare un interesse speciale, poichè data la posizione *para* dei suoi due ossidrili, era da prevedersi che il suo comportamento col cloruro di solforile si sarebbe differenziato notevolmente da quello degli isomeri (resorcina, pirocatechina) non escludendosi la possibilità che il reattivo lasciasse inalterato l'idrochinone, come difatti non ha azione sopra molti fenoli sostituiti al posto *para*.

I primi saggi ci mostrarono che si ottiene un dicloro-idrochinone diverso da quelli finora conosciuti, il quale quindi deve considerarsi come *orto*-dicloroidrochinone. In seguito però potemmo verificare che questo cloroderivato non proveniva direttamente dallo idrochinone: questo per l'azione del cloruro di solforile si trasforma in chinone che addizionando cloro fornisce il bicloruro [1]

```
CH—CO—CHCl
||     |     ,
CH—CO—CHCl
```

e da quest' ultimo finalmente prende origine il dicloroidrochinone nel modo che sarà detto alla fine della presente nota.

Ortodicloro-idrochinone (OH : Cl : Cl : OH = 1 : 2 : 3 : 4).— Cinque grammi di idrochinone sciolti in circa 50 cc. di etere anidro furono aggiunti della quantità di cloruro di solforile corrispondente a 2 molecole, cioè gr. 12. Nonostante che il palloncino fosse ben raffreddato esternamente ebbe luogo una viva reazione che fece entrare l'etere in ebollizione così tumultuosa da projettare fuori del vaso buona parte del liquido contenutovi. Si osservò ancora che nel pallone eransi deposti molti cristallini bruni con riflessi dorati che poi divennero perfettamente incolori, ma non si ricercarono subito i prodotti della reazione lasciando il palloncino turato con tappo di sughero durante le vacanze estive.

[1] Clark. Amerio. Journ. 14, 556.

Dopo questo tempo essendo stato corroso il turacciolo, il solvente si era evaporato e si rinvenne un residuo solido brunastro che fu lavato con poca acqua fredda per eliminare l'acido solforico aderente e poi cristallizzato ripetute volte dall'acqua in cui è molto più solubile all'ebollizione che a freddo. I cristalli aghiformi ottenuti fondevano invariabilmente a 144° dopo essere stati disseccati nel vuoto. I numeri ricavati dall'analisi conducono alla formola di un dicloro-idrochinone $C_6H_2Cl_2(OH)_2$.

I. gr. 0,2499 di sostanza arroventati con calce consumarono, col metodo di Volhard, cc. 27,76 di soluzione di nitrato d'argento $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,098548 di cloro.

II. gr. 0,1517 di sostanza, trattati allo stesso modo, consumarono cc. 16,80 di nitrato d'argento $\frac{N}{10}$, equivalenti a gr. 0,05964 di cloro.

III. 0,3004 di sostanza fornirono gr. 0.4407 di anidride carbonica e gr. 0,0689 di acqua.

Cioè per 100 parti:

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	per $C_6H_2Cl_2(OH)_2$
Cloro	39,31	39,50	—	39,66
Carbonio	—	—	40,01	40,22
Idrogeno	—	—	2,55	2,23

Questo corpo che così per un caso ottenemmo subito quasi puro lo si può preparare in varii modi.

Se si ripete la reazione descritta adoperando le quantità indicate dei varii prodotti, si ha un discreto rendimento; il prodotto però non è puro e occorre cristallizzare molte volte frazionando. Conviene curare che l'evaporazione dell'etere avvenga molto lentamente; ciò si ottiene tappando il vaso in cui si fa la reazione con un sughero, per il quale passi un tubo di vetro affilato all'estremità. Questa preparazione però è poco comoda, poichè richiede il tempo di 20 a 30 giorni.

Più rapidamente si possono avere piccole quantità del prodotto lasciando a reagire per 2 giorni in soluzione eterea anidra 1 mo-

lecola di idrochinone con circa 1 $^1/_2$ molecola di SO_2Cl_2, distillando il solvente e cristallizzando sistematicamente dall'acqua il residuo costituito da un miscuglio di idrochinone in piccola quantità, di monocloroidrochinone e del prodotto ricercato. Infatti le prime porzioni di cristallizzazione fondono a 160^0 e sono quasi prive di cloro, dalle intermedie si riesce ad isolare il diclororderivato fusibile a 144^0 e le acque madri infine contengono il monocloroidrochinone che ricristallizzato dagli eteri del petrolio (70-90^0) fonde a 104-105^0.

Quest'ultimo diede all'analisi:

Gr. 0,1753 di sostanza consumarono, previo arroventamento con calce, cc. 12,75 di $AgNO_3 \frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,04526 di cloro.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_3Cl(OH)_2$
Cloro	25,81	25,26

In quanto al dicloroderivato fus. a 144^0 il rendimento è scarso, nè lo si può migliorare impiegando maggiore quantità di cloruro di solforile (ad es. 2 molecole), poichè se allora dopo 2 giorni si distilla il solvente, non si ricava altro che monocloroidrochinone.

Più innanzi sarà descritto un altro metodo di preparazione del dicloroidrochinone che fra tutti è ancora il migliore.

Le proprietà del corpo fusibile a 144^0 lo caratterizzano difatti come un idrochinone sostituito: esso riduce subito il nitrato di argento ed il liquore di Fehling; triturato in presenza di soluzione di cloruro ferrico dà un chinidrone verde-scuro, per ossidazione energica fornisce il chinone corrispondente e per l'azione del cloruro di benzoile il dibenzoato. Fonde a 144-145^0 ed è sublimabile. Si scioglie facilmente in tutti i solventi organici, tranne negli eteri del petrolio in cui è quasi insolubile a freddo, alquanto solubile all'ebollizione. Da questa soluzione si depone in scaglie lucenti; non conviene però depurarlo per cristallizzazioni da questo solvente, depositandosi le impurezze di nuovo col prodotto.

Dalla soluzione acquosa calda cristallizza per raffreddamento in bellissimi aghi lunghi, trasparenti e colorati costantemente in rosaceo che contengono due molecole di acqua di cristallizzazione. Per riscaldamento a 100^0 o nel vuoto sopra acido solforico elimi-

nandosi l'acqua i cristalli diventano opachi, il che avviene lentamente già per esposizione all'aria, ma solamente alle temperature estive; l'acqua perduta non è riassorbita all'aria umida. Il prodotto anidro è poco solubile in acqua fredda; riscaldando si discioglie e ricristallizza idrato.

Gr. 1,6083 di sostanza disseccata all'aria (16°) perdettero a 100° dopo $^1/_2$ ora gr. 0,2714 di acqua; e dopo altre 2 ore si notò ancora una diminuzione di peso di gr. 0,0006.

In rapporto centesimale:

	trovato	calcolato per $C_6H_2Cl_2(OH)_2+2H_2O$
Acqua	16,87	16,74

Benzoato di o-dicloroidrochinone. — Fu ottenuto col metodo di Baumann agitando la soluzione del dicloroidrochinone in idrato potassico con la quantità calcolata di cloruro di benzoile. Venne cristallizzato dal solfuro di carbonio e quindi dagli eteri di petrolio (110-130°) sino a punto di fusione costante.

All'analisi:

Gr. 0,1092 di sostanza consumarono cc. 5,6 di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento, corrispondenti a gr. 0,01988 di cloro.

Per cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_2Cl_2O_2(COC_6H_5)_2$
Cloro	18,20	18,34

Cristallizza in scaglie incolore o in aghi corti appiattiti. Fonde a 173-174°. Si scioglie poco nell'alcool freddo, meglio in quello bollente; nella ligroina è quasi insolubile a freddo, molto solubile invece a caldo; il solfuro di carbonio e gli altri solventi organici lo disciolgono in buona quantità.

Ortodiclorochinone. — Gr. 2 del dicloroidrochinone furono ossidati col metodo di Clark [1] mescolandolo con gr. 2,5 di biossido di manganese finamente polverizzato, aggiungendo gr. 15 di acido solforico diluito (1 : 4) caldo, e distillando in rapida corrente di vapor d'acqua Le lamine gialle ricavate dal distillato, che pesavano gr. 1,25

[1] Americ. Journ. **11**, 555.

(60 % dell'idrochinone impiegato), furono ricristallizzate dagli eteri di petrolio (45–70°) e sottoposte all' analisi che conferma la formola $C_6H_2Cl_2O_2$.

Gr. 0,1211 di sostanza trattati col metodo della calce consumarono

$$\text{cc. } 13{,}72 \text{ di } AgNO_3 \ \frac{N}{10} = \text{gr. } 0{,}048682 \text{ di cloro.}$$

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_2Cl_2O_2$
Cloro	40,20	40,11

Questo diclorochinone fonde a 96°; cristallizza dall'acqua in laminette gialle lucenti, dall'etere del petrolio in aghi corti di colore più carico. Ha l'odore caratteristico dei chinoni; si scioglie nell'idrato potassico dando una colorazione rossobruna.

Lasciato in contatto con soluzione satura di anidride solforosa, dopo poco tempo viene disciolto ottenendosi un liquido incolore da cui l'etere estrae il dicloroidrochinone primitivo fusibile a 144°.

Lo stesso chinone si formò per l' ossidazione del corrispondente idrochinone con acido cromico. Il rendimento però fu poco soddisfacente ed il prodotto, di più difficile depurazione, fondeva a 93–94°.

Dei tre dicloroidrochinoni possibili secondo la teoria se no conoscevano finora solamente due, cioè l'α– o *para–* ed il β– o *meta*-dicloroidrochinone, i quali provenendo rispettivamente dalla *para*-dicloro- (1) e dalla *meta*-dicloro–parafenilendiammina (2) non possono avere che la costituzione

```
      OH                 OH
 Cl /\              Cl /\ Cl
   |  |       e        |  |      .
    \/ Cl               \/
    OH                  OH
```

Il nostro dicloroidrochinone che differisce notevolmente da quelli conosciuti, sia per le sue proprietà, sia per quelle dei suoi derivati,

(1) Möhlau. Berichte, 19, 2010.
(2) Levy. Berichte, 16, 1445.

deve quindi considersarsi come il terzo isomero, l'ortodicloroidrochinone

OH, Cl, Cl, OH (ortodicloroidrochinone: formula di struttura ad anello)

Per maggiore chiarezza riuniamo nella seguente tabella le proprietà principali dei 3 isomeri.

	Ortodicloro-idrochinone	Meta-dicloro-idrochinone	Paradicloro-idrochinone
Punto di fusione . . .	144°	157-158°	166°
Cristallizza dall'acqua. .	con $2H_2O$	anidro (alcool acquoso)	anidro
Solubilità in acqua fredda	discreta	—	poca
Benzoato	p. f. 173-174°	105°	185°
Chinone corrispondente .	p. f. 96°	120°	159°

Idrochinone secco e SO_2Cl_2. — Fu sopra accennato che nella reazione fra idrochinone e cloruro di solforile si vide precipitare dalla soluzione eterea un prodotto colorato che poi si trasformava cambiando di colore. Pensammo subito che l' idrochinone in soluzione probabilmente fosse stato ossidato, giacchè secondo le nostre previsioni esso non avrebbe dovuto reagire col cloruro.

Difatti, escludendo il solvente e mettendo a contatto col cloruro di solforile l' idrochinone ben disseccato nel vuoto, non avviene reazione alcuna, neppure quando si riscaldi a ricadere per molte ore; il fenolo si scioglie pochissimo nel cloruro acido caldo e per raffreddamento se ne deposita qualche aghetto. Il prodotto solido restante non contiene traccia di cloro e non è che idrochinone inalterato.

Ora tenendo presente che, quando il cloruro di solforile ha azione sopra un fenolo, questa reazione è assai energica e occorre adoperare i solventi per mitigarla, bisogna necessariamente concludere che l'idrochinone non viene clorurato direttamente dal cloruro di solforile.

Il dibenzoato di idrochinone, come era da aspettarsi, si comporta in modo analogo: tanto allo stato solido, quanto in soluzione eterea non reagisce col cloruro. Una soluzione in etere a cui fu aggiunto grande eccesso del reattivo fornì dopo 15 giorni il prodotto esente di cloro e fusibile, previa cristallizzazione dal benzene, a 198^0 come il benzoato primitivo.

Prodotti intermedii.

Per chiarire dunque la trasformazione dell' idrochinone nel suo dicloroderivato ci importava di isolare i prodotti intermedii di questa reazione, dei quali si era intravista la presenza.

$^1/_2$ molecola di SO_2Cl_2. — Ogni goccia di cloruro di solforile cadendo in una soluzione eterea anidra di idrochinone (1 in 6), raffreddata con ghiaccio, produce una colorazione gialla intensa che va aumentando fino a che cominciano a depositarsi cristalli splendenti di colore verde-scuro di *chinidrone* $C_6H_4(OH)_2 . C_6H_4O_2$. La quantità massima di questo prodotto è precipitata, quando si è aggiunto $^1/_2$ molecola di cloruro di solforile per 1 di idrochinone. Fu sottoposto ad analisi dopo essere stato lavato con poco etere e cristallizzato dall'acqua. Non contiene traccia di cloro.

Gr. 0,3615 di sostanza fornirono gr. 0,8680 di CO_2 e gr. 0,1642 di H_2O.

In rapporto centesimale:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{10}O_4$
Carbonio	65,48	65,45
Idrogeno	5,04	4,59

1 molecola di SO_2Cl_2. — Se nella soluzione eterea contenente ancora in sospensione il chinidrone si fa gocciolare altro cloruro di solforile, si svolgono acido cloridrico ed SO_2, il chinidrone va diminuendo e sparisce, quando si è aggiunto $^1/_2$ molecola e quindi

consumato in tutto 1 molecola del cloruro. La soluzione ha allora un colore giallo tendente al brunastro dovuto senza dubbio al *chinone* che però difficilmente può venirne ricavato senza alterarsi; per lo più reagisce con l'acido cloridrico, di cui vi è un eccesso nella soluzione, dando mouocloroidrochinone; talvolta invece viene ridotto in piccola parte in idrocbinone dall'anidride solforosa. Così ad es. lasciando la soluzione giallo-bruna a contatto con carbonato potassico per sottrarre il chinone all'azione degli acidi, il liquido si decolorò lentamente e per distillazione del solvente avemmo un residuo, dal quale per varie cristallizzazioni frazionate con eteri del petrolio (70-90°) potemmo separare l'idrochinone meno solubile, non clorurato e fusibile a 160° ed il monocloroidrochinone fondente a 105-106°.

Quest'ultimo diede all'analisi :

Gr. 0,1970 di sostanza consumarono cc. 13,75 di $AgNO_3 \frac{N}{10}$ equivalenti a gr. 0,04872 di cloro.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_3Cl(OH)_2$
Cloro	24,75	25,26

Gli acidi inorganici avevano agito a preferenza sul chinone anzichè sul carbonato potassico.

In un'altra esperienza in cui agitammo la soluzione giallo-scura con soluzione diaccia di carbonato potassico, la prima non perdette del tutto il colore giallo e la seconda assunse un colorito rossiocio come appunto lo producono con gli alcali i chinoni.

Scacciando l'etere e trattando con acqua si poterono isolare : chinone fusibile a 112° e idrochinone p. f. 160°, ambidue quasi privi di cloro. In questo caso adunque l'azione dell'acido cloridrico era stata impedita completamente.

1 ½ molecola di SO_2Cl_2. — La presenza del chinone nella soluzione eterea gialla viene inoltre confermata dalla formazione del suo *bi-* e *tetracloruro* [1].

Quando in questa soluzione si continua ad aggiungere cloruro di solforile sempre raffreddando, mano mano si depositano cristalli

[1] Clark, loco citato.

minutissimi, aghiformi, incolori di *bicloruro di chinone* $C_6H_4O_2:Cl_2$. Per ottenere però questo prodotto puro bisogna usare alcune precauzioni; prima di tutto occorre che l'idrochinone e l'etere etilico, impiegati fin da principio, siano assolutamente privi di acqua, poichè anche tracce di questa sono dannose; inoltre il cloruro di solforile devesi aggiungere assai lentamente e conviene formarsi quando si è giunti a $^1/_2$ molecola. (In totale dunque 1 $^1/_2$ molecola per 1 del fenolo).

Il precipitato incoloro così avuto, fu lavato per decantazione con etere e cristallizzato dagli eteri del petrolio (70-90°) in cui è quasi insolubile a freddo, poco solubile all'ebollizione. Aveva tutte le proprietà del prodotto descritto da Clark, fondeva a 146°, dava per riscaldamento con acqua ed alcool il monoclorochinone e per riduzione con zinco ed acido acetico idrochinone.

Gr. 0,2780 del prodotto fornirono gr. 0,3772 di cloruro d'argento e gr. 0,0598 di argento metallico.

E per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_4O_2 : Cl_2$
Cloro	40,06	39,66

Il bicloruro di chinone sospeso nell'etere assoluto ed addizionato di eccesso di SO_2Cl_2 cambia appena d'aspetto. Filtrando dopo alcuni giorni si ricava un altro prodotto che però non ha punto di fusione costante. Talora fonde già verso 160°, ma per lo più fra 170 e 176°.

2 molecole di SO_2Cl_2. — Lo stesso corpo si forma, se alla soluzione giallobruna, di cui sopra, ben raffreddata si aggiunge subito 1 molecola di cloruro di solforile; evidentemente perchè questo reattivo ha azione sul bicloruro di chinone che dovrebbesi depositare.

La sostanza cristallizzata in minuti aghi appiattiti, incolori, venne lavata lungamente con etere, poi con acqua, disseccata e sottoposta a cristallizzazioni dagli eteri del petrolio (70-90°), i quali però ne disciolsero quantità minime. Furono così estratte piccole porzioni di bicloruro di chinone fondenti fra 146 e 150° rimanendo un residuo quasi insolubile, costituito da minuti aghi incolori, il cui punto di fusione non era molto alterato (172-176°) e che aveva le proprietà caratteristiche dei cloruri di chinone.

Le analisi di questo residuo diedero numeri intermedii a quelli richiesti dal bicloruro di chinono e da un corpo con 3 atomi di cloro, $C_6H_3ClO_2 . Cl_2$ che avrebbe potuto prendere origine per addizione di cloro al bicloruro seguita da eliminazione di acido cloridrico dal tetracloruro formatosi. Anzi alcune determinazioni di cloro (48,86 e 49,28 $^0/_0$ invece di 49,83 $^0/_0$ calcolato) ci confermarono nell' idea che avessimo fra le mani il detto tricloroderivato non molto puro; finchè non preparammo per il confronto il vero bicloruro di monoclorochinone $C_6H_3ClO_2 : Cl_2$ nel modo che più sotto sarà descritto, partendo dal monocloroidrochinone. Questo composto che avrebbe dovuto essere identico col nostro prodotto fusibile a 170–176^0, gode invece di proprietà ben differenti ; noi quindi insistemmo nella depurazione del corpo fus. a 170–176^0 e vi riuscimmo dopo varie prove nel seguente modo.

La sostanza si riprese molte volte (12 a 15) con ligroina calda (p. eb. 110–130^0), nella quale si discioglie un po' meglio che in quella bollente a temperature più basse. Eliminatine così circa due terzi il residuo fu lavato lungamente con cloroformio freddo ed infine cristallizzato da questo solvente. Nel tubo capillare il prodotto ora si raggrumava fra 185-190^0 e fondeva poi irregolarmente sopra 200^0. All'analisi mostrò essere tetracloruro di chinone quasi puro, del quale d'altronde aveva l'aspetto e le proprietà.

I. gr. 0,2093 di sostanza fornirono gr. 0,2271 di anidride carbonica e gr. 0,0294 di acqua.

II. gr. 0,1122 di prodotto trattati col metodo della calce consumarono cc. 17,84 di $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ equivalenti a gr. 0,063326 di Cloro.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_6H_4O_2 . Cl_4$
	I.	II.	
Carbonio	29,59	—	28,80
Idrogeno	1,56	—	1,60
Cloro	—	56,44	56,80

Per maggiore conferma la sostanza fu trasformata in clorochinoni come già fece Clark. Noi invece di farla bollire con acqua ed alcool, onde evitare le resine riscaldammo a ricadere in solu-

zione di etere saturo d'acqua. Il miscuglio dei clorochinooi cristallizzato dall'acqua e poi dagli eteri del petrolio (45-70°) si separo in due porzioni costituite dal paradiclorochinone meno solubile, fusibile a 156°, e dal metaderivato fondeute a 116-118°.

Non rimaneva dunque più dubbio sulla natura del corpo fusibile fra 170 e 176°. Esso era un miscuglio di bicloruro e tetracloruro di chinone a parti presso a poco uguali che non potevano scindersi per frazionamento con eteri del petrolio avendo quasi la stessa solubilità, benchè il bicloruro preso isolatamente si disciolga un pochino meglio. La depurazione del tetracloruro si era compiuta con l'impiego del cloroformio.

3 molecole di SO_2Cl_2. — Vogliamo accennare ancora che il tetracloruro di chinone si ottiene con buon rendimento, quando per 1 molecola di idrochinone in soluzione eterea anidra se ne impieghino 3 di cloruro di solforile lasciando à reagire per $^1/_8$ ora a 0°. Il prodotto che prima si depone è incoloro, le porzioni successive invece sempre più colorato in giallo per la presenza di cloranile. Da 5 gr. di idrochinone noi avemmo gr. 6 di tetracloruro puro, mentre Clark facendo agire il cloro sul bicloruro di chinone, da 8 gr. di questo non potè isolarne che appena gr. 1,8 del primo.

Usando maggiori quantità di cloruro di solforile non si ricavò altro che cloranile. La sostanza gialla che precipitò dall'etere, fu analizzata dopo essere stata ancora lavata con etere.

Per gr. 0,1145 si consumarono cc. 18,60 di soluzione $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$

corrispondenti a gr. 0,006603 di cloro.

E per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6Cl_4O_2$
Cloro	57,66	57,72

Bicloruro di monoclorochinone $C_6H_3ClO_2 : Cl_2$.—Come fu già detto, noi preparammo questo composto per paragonarlo col corpo fusibile a 170-176° e che poi venne riconosciuto per un miscuglio di bi- e tetracloruro di chinone.

Una soluzione eterea anidra di monocloroidrocbinone (p. f. 104-105°) addizionata lentamente di cloruro di solforile, —1 molecola per 1 del fenolo,— si colorò fortemente in giallo senza che si depositasse il chinidrone corrispondente. Ulteriori aggiunte dei cloruro

a porzioni di 10-15 gocce per volta facevano precipitare dopo un riposo di 12-20 ore magnifiche lamine incolori, madreperlacee che venivano lavate per decantazione con etere e cristallizzate dalla ligroina bollente a 110-130°.

Le ultime porzioni che si depositavano dall'etere etilico erano però sempre più colorate e ciò per la presenza di piccole quantità di cloranile, come potemmo dimostrare facendo bollire il prodotto con acido acetico 90 %. Da questo viene decomposto il prodotto incoloro che fornisce, per eliminazione di acido cloridrico, chinoni clorurati solubili; il cloranile rimasto indisciolto è puro.

Gr. 0,2463 di sostanza diedero gr. 0,5712 di cloruro di argento e gr. 0,0030 di argento metallico.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6Cl_4O_2$
Cloro	57,77	57,72

L'analisi del prodotto incoloro invece conforta la formola $C_6H_3ClO_2 : Cl_2$.

I. gr. 0,2555 fornirono gr. 0,3187 di anidride carbonica e gr. 0,0370 di acqua.

II. Per gr. 0,1535 di sostanza si consumarono cc. 21,55 di soluzione decinormale di nitrato d'argento, equivalenti a gr. 0,07650 di cloro.

Cioè per 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_6H_3ClO_2 : Cl_2$
	I.	II.	
Carbonio	34,02	—	34,19
Idrogeno	1,61	—	1,40
Cloro	—	49,84	49,83

Il bicloruro di monoclorochinone non fonde, ma sublima costantemente fra 195 e 200°. Riscaldato con acqua ed alcoo (1 : 1) o con acido acetico 90 % all'ebollizione fornisce soluzione colorate in bruno ; da queste l'etere estrae un miscuglio di meta- e paradiclorochinone, i quali si separano al solito adoperando eteri del petrolio (45-70°).

È dunque manifesto che a questo bicloruro compete la formola di costituzione

$$\begin{array}{l} HC{-}CO{-}CHCl \\ \;\| \qquad\qquad | \\ ClC{-}CO{-}CHCl \end{array} .$$

Non siamo riusciti a preparare un tetracloruro di monoclorochinone essendo, come abbiamo detto, il cloranile il prodotto di ulteriore clorurazione del bicloruro. Ciò trova analogia nelle esperienze di Clark, secondo le quali un altro derivato monosostituito del chinone, il toluchinone, non è capace di assorbire che due atomi di cloro.

Cloruri di chinoni e SO_2. — Dalle esperienze riferite si deduce che l'ortodicloroidrochinone descritto in principio di questa nota, deve formarsi dal bicloruro di chinone; poichè le stesse quantità di prodotti che in un primo tempo della reazione ingenerano questo bicloruro, forniscono il detto idrochinone, ma solamente dopo un tempo sufficientemente lungo, durante il quale il bicloruro va lentamente alterandosi.

Essendo evidente che tale trasformazione non poteva avvenire che per opera degli acidi inorganici provenienti dalla decomposizione del cloruro di solforile e dei quali l'etere, impiegato come solvente, conteneva una buona quantità, noi studiammo separatamente l'azione dell'acido cloridrico e dell'anidride solforosa sui cloruri di chinone. Preferimmo di adoperare soluzioni acquose dei reattivi per averli più concentrati, senza dover temere che ciò potesse alterare i risultati avendoci dimostrato un'esperienza preliminare che questi cloruri rimangono quasi del tutto inalterati dopo un lungo contatto con l'acqua fredda.

Osservammo che l'acido cloridrico concentrato non ha neppure azione sensibile sui cloruri del chinone. I prodotti in esso sospesi, dopo 15 giorni non avevano cambiato di quantità e di proprietà.

L'anidride solforosa invece in un tempo assai più breve li discioglie trasformandoli in idrochinoni clorurati.

Sospeso un grammo circa di *bicloruro di chinone* in 150 cc. di acqua raffreddata a 0^0, si fece passare una corrente di anidride solforosa sino a saturazione; dopo avere bene turato il recipiente si lasciò quindi a reagire curando che non si elevasse molto la

temperatura. Nel tempo di tre giorni, durante i quali il liquido rimase sempre incoloro, si era disciolto il bicloruro e dal soluto acquoso si ricavò, per estrazione con etere, l'ortodicloroidrochinone che dopo due cristallizzazioni dall'acqua si fuse a 144°. Ripetendo questa esperienza con minore quantità di acqua (50 cc. circa) e saturando con anidride solforosa alla temperatura dell'ambiente invece che a 0°, il liquido riscaldandosi assunse un colorito brunastro, il bicloruro era sparito già dopo 24 ore e dalla soluzione ridivenuta incolora, si estrasse un miscuglio di monocloroidrocbinoue p. f. 104-105° e di ortodicloroidrochinone fusibile a 144° che furono separati per cristallizzazione frazionata dall'acqua. In questo caso dunque una parte del bicloruro di chinone aveva dapprima, per eliminazione di acido cloridrico, fornito monoclorochinone che era stato ridotto dall'anidride solforosa.

$$C_6H_4O_2 : Cl_2 = C_6H_3ClO_2 + HCl$$

Questo metodo di preparazione dell'o-dicloroidrochinone è da preferirsi agli altri esposti nelle prime pagine della presente memoria, sia perchè in poco tempo fornisce il prodotto con buon rendimento, sia perchè la depurazione ne è facile potendosi con l'acqua eliminare bene il monocloroidrochinone, l'unico prodotto secondario che si forma quando non si proceda con cura eccessiva.

Il bicloruro di monoclorochinone trattato con SO_2 a 0° nel modo cennato, si trasformò meno rapidamente; tuttavia 1 gr. circa di sostanza fu disciolto in 5-6 giorni. Il residuo dell'estratto etereo era tricloroidrochinone $C_6HCl_3(OH)_2$: dopo una cristallizzazione dall'acqua ed un'altra dalla ligroina (90-110°) si fuse a 132-133° e diede all'analisi:

Per gr. 0,0602 di sostanza dovettero consumarsi cc. 8,4 di soluzione di $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,02982 di cloro.

In rapporto centesimale.

	trovato	calcolato per $C_6HCl_3(OH)_2$
Cloro	49,53	49,88

La reazione col *tetracloruro* di chinone $C_6H_4O_2Cl_4$ avviene in modo simile, però si ottiene come unico prodotto il tricloroidro-

chinone; la quale cosa dimostra che durante la trasformazione un atomo di cloro si è dovuto eliminare dal tetracloruro come acido cloridrico.

$^1/_2$ grammo di tetracloruro si disciolse nella soluzione satura a 0^0 di SO_2 infra 5 giorni. Agitando il soluto acquoso con etere e lavando questo con Na_2CO_3, se ne ricavò dopo svaporamento un residuo incolore che cristallizzato dalla ligroina (110-130^0) si fuse tutto a 130-132^0.

All'analisi :

Gr. 0,0955 consumarono cc. 13,4 di $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$, equivalenti a gr. 0,04757 di cloro.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6HCl_3(OH)_2$
Cloro	49,81	49,83

Instistiamo nel far rilevalere che durante tutte queste trasformazioni dei cloruri di chinoni per opera dell'anidride solforosa la soluzione acquosa rimane sempre *incolora*, quando si agisca a freddo e con la giusta diluizione.

Discussione dei risultati.

Da quanto abbiamo riferito si ricava come risultato primo e che per l' indirizzo delle nostre ricerche ci sembra il più importante : che esiste una differenza nel comportamento del cloruro di solforile verso l' idrochinone a seconda che questo sia allo stato solido o in soluzione. Il cloruro che agisce con tanta energia sopra molti fenoli solidi lascia del tutto inalterato l' idrochinone solido. Ci viene così riconfermato quanto avevamo previsto che cioè la reazione non avvenisse, perchè i due ossidrili del fenolo si trovano fra loro in posizione para: condizione sfavorevole alla clorurazione dei fenoli per l' azione del cloruro di solforile che generalmente fornisce paracloroderivati.

In soluzione eterea anidra invece il cloruro funziona esattamente come cloro libero ossidando dapprima l'idrochinone ed ingenerando così chinidrone e chinone :

$$2C_6H_4(OH)_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_4(OH)_2 . C_6H_4O_2 + SO_2 + 2HCl$$
$$C_6H_4(OH)_2 . C_6H_4O_2 + SO_2Cl_2 = 2C_6H_4O_2 + SO_2 + 2HCl;$$

in seguito per addizione di cloro si ottengono i cloruri del chinone:

$$C_6H_4O_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_4O_2Cl_2 + SO_2$$
$$C_6H_4O_2Cl_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_4O_2Cl_4 + SO_2$$

e come ultimo prodotto dell' azione del cloro il cloranile. Le fasi cennate si osservano bene e senza usare quelle precauzioni occorrenti, quando agisce il cloro libero (1), giacchè si opera con quantità pesate di cloruro di solforile, la cui azione è più blanda, e quindi le trasformazioni non avvengono immediatamente, ma solamente dopo un certo tempo.

Rimane quindi assodato che il cloruro acido si comporta di fronte all'idrochinone come $SO_2 + Cl_2$ nella soluzione eterea anidra, non così quando manchi l' etere. Ciò farebbe supporre che il cloruro subisca una scissione per opera del solvente stesso, il quale d'altronde non ha vera azione chimica sopra SO_2Cl_2. Deve però restare indeciso se tale scissione possa paragonarsi a quella idrolitica o forse alla dissociazione elettrolitica : il cloruro di solforile, benchè a nostro sapere non sia stato oggetto di speciali misure (2), deve condurre assai male l' elettricità (3) e, secondo le esperienze di Kablukoff (4) sulla dissociazione elettrolitica noi solventi organici, la sua conducibilità in soluzione eterea non dovrebbe neppure essere rilevante. Ad ogni modo sarebbe interessante di studiare sotto questo punto di vista fisico-chimico oltre al cloruro di solforile anche soluzioni di altri cloruri inorganici costituiti analogamente; noi per gli scarsi mezzi del nostro laboratorio non siamo finora stati in grado di farlo.

Oltre ai derivati del chinone nominati l'idrochinone fornisce per azione di SO_2Cl_2 in condizioni speciali l' ortodicloroidrochinone. Questo proviene, come fu dimostrato, non dalla clorurazione diretta dell'idrochinone, ma da una trasformazione che subisce il bicloruro di chinone per opera dell'anidride solforosa.

(1) Wöhler, Annalen **51**, 152.

(2) L'ultima edizione delle Tabelle di Landolt-Börnstein non contiene nulla in proposito.

(3) A giudicare almeno dalle esperienze affini di Bartoli sulla conducibilità elettrica dei cloruri di radicali acidi organici. Rend. Acc. dei Lincei 1885 e Gazz. chim. **24**, II, 157.

(4) Zeit. f. phyk. Chemie **4**, 429.

In modo analogo dal bicloruro di monoolorochinone si ottiene tricloroidrochinone.

```
  O              OH*              O                 OH*
H/ \HCl*       H/ \\Cl          H/ \HCl*          H/ \\Cl
 ||  |   ——▷    ||  |      ;     ||  |    ——▷      ||  |     .
H\  /HCl       H\ //Cl         Cl\  /HCl         Cl\ //Cl
  O   *          OH               O   *            OH
                 *                                 *
```

Non si può ammeno di essere colpiti dal fatto che il composto da cui si parte è isomero di quello a cui si perviene non differendo le formule di costituzione, oggidì ammesse, che per i doppi legami e per la posizione di 2 atomi di idrogeno segnati ccn *. Tenendo quindi presente quanto finoggi sappiamo intorno alle trasposizioni molecolari, la spiegazione più semplice della reazione cennata sarebbe quella di supporre che avvenga la trasposizione di questi due atomi di idrogeno e conseguentemente la formazione dell' ossidrile e del gruppo benzenico dal chinonico.

Questa trasformazione nel caso del tetracloruro di chinone sarebbe ancora accompagnata da eliminazione di acido cloridrico

```
     O                 OH*
ClH/ \HCl*           H/ \\Cl
   |  |      ——▷      ||  |      + HCl .
ClH\  /HCl          Cl\ //Cl
     O   *             OH
                       *
```

Tuttavia, siccome le trasposizioni molecolari sono anche state illustrate da altri punti vista ([1]) e siccome in ispecie i chinoni sono stati oggetto di belle ricerche sperimentali da parte di Nef ([2]) e di Clark ([3]), noi vogliamo esaminare il caso presente nei suoi particolari attenendoci sempre ai dati dell'esperienza.

([1]) Confronta le numerose memorie di Nef suli' etere acetacetioo ed anche Anoalen **270**, 322. Minunni, Gazz. chim. **21**, I, 113; Claus, Journ. f. pr. Chem. [2] **44**, 312.

([2]) Annalen **270**, 324.

([3]) Amerio. chem. Journ. **14**, 570.

Clark avendo osservato che il chinone in soluzione cloroformica reagendo con acido cloridrico fornisce del chinidrone quasi prima di trasformarsi in cloroidrochinone, ne dedusse, senza dimostrarlo direttamente, che in questa reazioue deve formarsi cloro libero che poi clorura l'idrochinone secondo gli schemi :

$$2C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 \,.\, C_6H_4O_2 + Cl_2$$
$$C_6H_4(OH)_2 \,.\, C_6H_4O_2 + 2HCl = 2C_6H_4(OH)_2 + Cl_2$$
$$C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl$$

Da ciò si ricaverebbe che il cloro allo stato nascente agendo sull'idrochinone dà direttamente il cloroderivato. Ora noi nelle esperienze sopra riferite ci trovavamo precisamente nella condizione di avere cloro nascente dal cloruro di solforile in presenza di idrochinone, eppure questo veniva solamente ossidato, come si dimostrò anche con dati quantitativi. In questa controversia abbiamo voluto ripetere l'esperienza di Clark per assicurarci se difatti si potesse rintracciare il cloro libero. Ciò riesce con somma facilità, quando si filtra la soluzione cloroformica appena che sia depositato il chinidrone : abbiamo adoperato come reattivo salda d'amido jodurata, della quale verificammo prima che non veniva alterata nè da acido cloridrico, nè da chinone o idrochinone presi isolamento. La spiegazione di Clark è quindi esatta, e l'ossidazione dell'idrochinone da noi osservata non può attribuirsi che alle condizioni speciali della nostra esperienza.

Volendo ora applicare le vedute di Nef e Clark alla trasformazione del bicloruro di chinone in ortodicloroidrochinone si potrebbe ammettere che per azione dell'anidride solforosa in un primo tempo dal bicloruro si elimini acido cloridrico ottenendosi il monoclorochinone

$$\begin{array}{c} O \\ H\diagup\ \ \diagdown HCl \\ \| \qquad \mid \\ H\diagdown\ \ \diagup HCl \\ O \end{array} = \begin{array}{c} O \\ H\diagup\ \ \diagdown H \\ \| \qquad \| \\ H\diagdown\ \ \diagup Cl \\ O \end{array} + HCl\ ;$$

che in un secondo tempo il monoclorochinone riducendosi a spese

dell'acido cloridrico nel rispettivo idrochinone metta in libertà cloro:

```
     O                    OH
 H /  \ H              H /  \ H
  ||   ||  + 2HCl =     ||   |    + Cl2 ;
 H \  / Cl             H \  // Cl
     O                    OH
```

e che infine il cloro libero agisca come clorurante dando l'ortodicloroidrochinone.

Contro questa interpretazione sorgono due difficoltà principali. La prima sta in ciò che da monoclorochinone ed acido cloridrico non si è ottenuto finora altro che il *para*-dicloroidrochinone e mai l'*orto*dicloroderivato; però si è operato solamente in soluzione cloroformica. Noi abbiamo potuto convincerci con apposite esperienze che la cosa va diversamente, quando si adoperano altri solventi e che cioè :

1° le soluzioni cloroformiche del monoclorochinone ([1]), siano diluite o concentrate, forniscono costantemente il *para*diclorocomposto fusibile a 162-164°;

2° la soluzione eterea diluita trattata con acido cloridrico gassoso dà un miscuglio dell'orto- col paraderivato fondente fra 146 e 155°.

All'analisi :

Per gr. 0,1773 di sostanza occorsero cc. 19,8 di soluzione decinormale di nitrato argentico, corrispondenti a gr. 0,06029 di cloro.

E per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_2Cl_2(OH)_2$
Cloro	39,64	39,66

Con difficoltà si separano per cristallizzazione frazionata dall'acqua e poi dagli eteri del petrolio (70-90°) due porzioni coi punti di fusione a 148-150° e 159-161°, cioè vicinissimi a quelli dei 2 dicloroderivati in parola. La trasformazione in benzoati (fusibili fra 175 e 180°) conferma il risultato; non vi è traccia del terzo iso-

([1]) Il prodotto occorrente fu preparato dal monocloroidrochinone secondo il metodo ottimo del Clark, loco citato.

mero *meta* il cui etere benzoico dovrebbe avere un punto di fusione molto basso (vicino a 100°).

3° Il monoclorochinone si discioglie lentamente nell'acido cloridrico freddo D 1,10. Dopo 2 ore si ottiene un deposito costituito come sopra da un miscuglio di orto- e paradicloroidrochinone.

Questi risultati rimuoverebbero la prima difficoltà mossa alla interpretazione del nostro caso secondo le vedute del Clark; poichè avendo noi operato precisamente in soluzione eterea ed acquosa e supponendo che difatti dal bicloruro di chinone si abbiamo dapprima monoclorochinone, sarebbe possibile anche la formazione dell'ortodicloroidrochinone.

Ma come già dicemmo, vi è un'altra obbiezione da fare, ben più grave della prima: nelle reazioni con l'anidride solforosa non ci è stato possibile di dimostrare la presenza di alcuno dei prodotti intermedii che dovrebbero trovarsi almeno temporaneamente, se la trasformazione del bicloruro di chinono avvenisse nel modo come noi sopra per un momento abbiamo supposto.

Se difatti la reazione andasse in quel modo dovrebbero rintracciarsi da un canto il cloro libero come nell'esperienza di Clark e dall'altro un chinone o chinidrone, i quali ultimi colorerebbero la soluzione in giallo o brunastro. Praticamente non si rinviene niente di tutto questo. Più volte abbiamo fatto rilevare che lo soluzioni acquose di SO_2 rimangono perfettamente incolore, durante la trasformazione del bicloruro di chinone, purchè si abbia cura di fare avvenire la reaziono a bassa temperatura. Possiamo aggiungere che non vi si riscontra, per tutta la durata della reazione, traccia di chinone o chinidrone soprasaturando con idrato potassico; questo reattivo, il quale, come è noto, svela le più piccole quantità dei composti chinonici producendo una colorazione rossobrunastra, lasciò incolore le varie porzioni di soluzione esaminate ad intervalli.

Non fu migliore il risultato per la ricerca del cloro libero; la salda d'amido jodurata che con successo avevamo adoperato ripetendo l'esperienza di Clark non diede indizio di traccia dell'alogeno. Del resto ciò era da prevedersi avendo noi per mani una soluzione satura di anidride solforosa in presenza della quale sarebbe stata inammissibile l'esistenza dell'alogeno libero.

La formazione di cloro libero però sarebbe sempre necessario ammetterla qualunque variante si volesse apportare all'interpreta-

zione secondo Nof e Clark, così ad es. supponendo che il bicloruro di chinone addizioni direttamente acido cloridrico e solamente in seguito elimini HCl e Cl_2

$$\begin{array}{c} O \\ H \quad HCl \\ H \quad HCl \\ O \end{array} + 2HCl = \begin{array}{c} Cl \quad OH \\ H \quad HCl \\ H \quad HCl \\ Cl \quad OH \end{array} = \begin{array}{c} OH \\ H \quad H \\ H \quad Cl \\ OH \end{array} + Cl_2 + HCl\ .$$

Noi quindi in base alle esperienze descritte da cui risulta la completa assenza dell' alogeno libero, ci riteniamo autorizzati a scartare nel caso presente l'ingegnosa spiegazione di Nef e Clark per la trasformazione dei chinoni in idrochinoni alogenati, pur riconoscendo che essa è l'unica giusta, quando *non* si tratti di composti di addizione dei chinoni con gli alogeni.

Fra tutte le altre interpretazioni che abbiamo tentato di dare alla nostra reazione la sola che non incontri serie difficoltà è quella sopra esposta: che cioè i bicloruri di chinoni per trasposizione molecolare e precisamente per il movimento di due atomi di idrogeno labili si convertano nei loro isomeri, gli idrochinoni clorurati. Questa trasposizione troverebbe la sua ragione nell' instabilità del composto da cui si parte di fronte alla stabilità di quello a cui si giunge, e principalmente nella tendenza dell' anidride solforosa di provocare od agevolare la formazione di prodotti di riduzione.

Catania, R. Università, Settembre 1894.

Sulla rifrazione atomica del selenio;

nota di I. ZOPPELLARI.

(*Giunta il 2 ottobre 1894*).

Sul potere rifrangente del selenio non si trovano che pochissime determinazioni e la sua rifrazione atomica può dirsi che non sia

conosciuta. Il Gladstone [1] assegnò veramente come rifrazione atomica al selenio il numero 30,5; ma questo valore non va d'accordo con quello che si ricaverebbe da alcune esperienze del Gladstono stesso [2] sull' acido selenioso e selenico che condurrebbero a un numero molto più piccolo. È probabile che il Gladstone abbia dedotto il numero 30,5 dalle esperienze che J. L. Sirks [3] fece sopra il selenio solido e che qui riporto :

	A	a	B	C	c	D
$n =$	2,654	2,692	2,730	2,787	2,857	2,98

Queste esperienze del Sirks e quelle due del Gladstone di cui dirò in seguito sono le sole che io conosca sull'argomento.

Ho intrapreso lo studio ottico dei composti del selenio allo scopo di dare con qualche approssimazione la rifrazione atomica dell' elemento, e nel tempo stesso per indagare quali analogie e quali differenze presentano le sue combinazioni con quelle analoghe dello zolfo [4]. Pur troppo tale studio non può farsi con esattezza che per pochi composti : quelli organici conosciuti non sono molti, e taluni facilmente si decompongono; quanto alle combinazioni inorganiche, ad eccezione dei sali degli acidi, è a dirsi presso a poco lo stesso.

Le esperienze ottiche sono state eseguite con un eccellente spettrometro, costruito da Hildebrand in Freiberg, di proprietà del prof. Nasini : questo strumento permette l'approssimazione di 10″. Il metodo seguito è quello delle minime deviazioni prismatiche; gli indici si riferiscono alle righe α, β, γ dello spettro dell'idrogeno ed alla riga D; i pesi specifici all'acqua a 4° e le pesate relative sono ridotte al vuoto. Come peso atomico del selenio adottai il numero 79.

(1) Amer. Journ. of Science [3], vol. XXIX, pag. 55. Anno 1885 (Present state of our Knowledge of Refraction Equivalente).

(2) Phil. Trans. vol. CLX, parte I, pag. 9. Anno 1870.

(3) Pogg. Ann. CXLIII, pag. 429. I numeri sono riportati nel Jahresbericht, 1871, pag. 151.

(4) Vedere il lavoro dei Prof. Nasini e Costa, " Salle variazioni del potere rifraogeote e dispersivo dello zolfo nei suoi composti ". Roma 1891.

Selenio solido.

Come fu detto il Sirks determinò l'indice di rifrazione del selenio solido: dalle sue esperienze, ammettendo che il peso specifico del selenio da lui studiato fosse 4,65, si ricaverebbe per la riga Hα (C dello spettro solare)

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,38430; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,14900;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 30,36; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 11,77.$$

Seleniuro di etile, $Se(C_2H_5)_2$.

Lo preparai secondo il processo di Rathke [1]; cioè facendo agire il pentaseleniuro di fosforo sopra l'etilsolfato potassico e idrato potassico.

È un liquido incoloro, quasi inodoro, che bolle fra 108°-109° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 760,2 ridotta a 0°. Il suo peso specifico a 27°,5 è 1,23039.

Una determinazione della densità del suo vapore eseguita secondo il metodo di V. Meyer mi diede i seguenti valori:

$$p = 0,0373 \quad V = 6,6 \text{ cc.} \quad t\ 24^0 \quad H = 759,6$$

	trovata	calcolata per $Se(C_2H_5)_2$
Densità di vapore riferita all'aria	4,80	4,74

All'analisi ebbi i valori seguenti:

Gr. 0,1894 di sostanza diedero gr. 0,1248 di H_2O e gr. 0,2458 di CO_2.

	trovato	calcolato
C %	35,37	35,03
H %	7,31	7,29

Biseleniuro di etile, $Se_2(C_2H_5)_2$.

Lo preparai aggiungendo del selenio al monoseleniuro di etile e lasciando a ricadere per circa tre ore a 70° e poi distillando.

(1) Liebig's Annalen CLII, pag. 210. Anno 1869.

È un liquido giallo rossastro, di odore nauseante che bolle tra 186°,9-187°,9 (corr.) alla pressione di mm. 758°,05 ridotta a 0°. Il suo peso specifico a 21°,6 è 1,60323.

La determinazione di densità di vapore mi diede i seguenti risultati:

$$p = 0,0498 \quad V = 5,9 \text{ cc.} \quad t = 21^{0} \quad H = 760,5$$

	trovata	calcolata per $Se_2(C_2H_5)_2$
Densità di vapore	7,20	7,47

Selenoxene, Se C_6H_8.

Lo preparai seguendo il metodo di Paal ([1]), cioè per l'azione dell'acetonilacetone sopra il pentaseleniuro di fosforo.

È un liquido facilmente movibile, incoloro, di odore debole, ma poco gradito che ricorda quello del tioxene. Bolle fra 154°,70 e 156°,72 (corr.) alla pressione di mm. 758,2 ridotta a 0°. Il suo peso specifico a 26°,1 è 1,23186.

La determinazione di densità di vapore mi diede:

$$p = 0,0332 \quad V = 5,4 \text{ cc.} \quad t = 22^{0},2 \quad H = 757,1.$$

	trovata	calcolato per C_6H_8Se
Densità di vapore	5,30	5,50

All'analisi:

Gr. 0,1826 di sostanza mi diedero gr. 0,0864 di H_2O e gr. 0,3030 di CO_2.

	trovato	calcolato per SeC_6H_8
C %	45,25	45,28
H %	5,26	5,03

Acido selenico, H_2SeO_4.

Proveniva dalla fabbrica E. Merck in Darmstadt. Per assicurarmi della purezza del prodotto ne determinai l'acidità e poi sopra altra parte della stessa soluzione feci la determinazione ponderale di selenio; precipitandolo con anidride solforosa dopo d'aver aggiunto alla soluzione acido cloridrico per ridurre l'acido selenico in sele-

([1]) Berl. Ber. XVIII, pag. 2255. Anno 1885.

nioso. La determinazione dell'acidità diede il 41,81 % e l'analisi ponderale il 41,47 % di acido.

Le osservazioni ottiche le feci sopra due soluzioni acquose contenenti una il 41,8112 e l'altra il 27,334 % di acido.

Come poter rifrangente specifico dell'acqua presi i seguenti valori:

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,3311; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,2050 ;$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,33352; \quad \frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)d} = 0,20609.$$

Acido selenioso, H_2SeO_3.

Lo preparai per ossidazione del selenio con acido nitrico. La massa ottenuta la purificai mediante ripetute cristallizzazioni. L'acido così ottenuto è in cristalli esagonali, un po' efflorescenti, solubili in acqua ed in alcool.

Le osservazioni le feci sopra due soluzioni acquose; l'una al 30,593 % e l'altra al 22,9711 % d'acido.

Come accennai più sopra l'acido selenico e l'acido selenioso sono stati studiati dal Gladstone. Per l'acido selenico in soluzione al 9,36 % trovò la rifrazione molecolare essere 24,60 per la riga A e per la formula *n*, per l'acido selenioso in soluzione al 15,40 % trovò per la stesse riga e per la stessa formula il valore 26,30.

Selenociato potassico, SeCNK.

L'ebbi secondo il metodo indicato da Crookes [1], cioè per azione del selenio sopra il cianuro potassico. È in cristalli aghiformi deliquescenti all'aria, solubili in acqua ed alcool. Purificai il prodotto mediante ripetute cristallizzazioni.

Per assicurarmi della purezza del composto ho fatto la determinazione di selenio, precipitandolo con acido cloridrico.

Gr. 0,6924 di selenociato diedero gr. 0,3765 di selenio disseccato a 100°.

	trovato	calcolato
Se %	54,37	54,86

Nelle tabelle seguenti, che non hanno bisogno d'illustrazione, sono raccolti i risultati delle osservazioni e dei calcoli relativi.

[1] Liebig's Annalen LXXVIII.

TABELLA I.

Nome delle sostanze	t	d^t_4	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_β}	μ_{H_γ}	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$	$\frac{\mu_D-1}{d}$	$\frac{\mu^2_D-1}{(\mu^2_D+2)d}$
Seleniuro di etile	27°,5	1,23039	1,47331	1,47687	1,48586	1,48974	0,38468	0,22812	0,38757	0,22959
Biseleniuro di etile.	21°,6	1,60328	1,56348	1,56925	—	—	0,35146	0,20271	0,35506	0,20442
Selenoxene	26°,1	1,23186	1,49592	1,50075	1,56549	1,54314	0,40257	0,23711	0,40649	0,23906
Acido selenico in soluzione acquosa al 41,8112 % . . .	24°	1,39783	1,38885	1,39126	1,39648	1,40311	0,27818	0,16914	0,27995	0,17006
Acido selenico in soluzione acquosa al 27,334 % . . .	25°,1	1,23533	1,36593	1,36802	1,37301	1,37832	0,29614	0,18124	0,29783	0,18217
Acido selenioso in soluzione acquosa al 22,9711 % . . .	25°,2	1,18186	1,35825	1,36016	1,36311	1,36977	0,30312	0,18592	0,30473	0,18681
Acido selenioso in soluzione acquosa al 30,593 % . . .	26°,1	1,25855	1,35955	1,37189	1,37686	1,38226	0,29862	0,17952	0,29548	0,18053
Selenocianato potassico in soluzione acquosa al 32,7722 %	25°	1,15137	1,36651	1,36902	1,37469	1,38213	0,31832	0,19478	0,32051	0,19598
Selenocianato potassico in soluzione acquosa al 43,5497 %	22°,1	1,24552	1,38935	1,39214	1,39894	1,40813	0,31260	0,19003	0,31484	0,19124

TABELLA II.

Nome delle sostanze	Formnla	Peso moleoslare P	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu_D-1}{d}$	$P\frac{\mu^2_D-1}{(\mu^2_D+2)d}$	$\frac{\mu_{H\gamma}-\mu_{H\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H\gamma}-1}{\mu^2_{H\alpha}-1}$	$\frac{\mu_{H\beta}-\mu_{H\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H\beta}-1}{\mu^2_{H\alpha}-1}$
Seleminro di etile	$Se(C_2H_5)_2$	187	52,70	31,24	58,10	31,45	0,01835	1,04159	0,01020	1,03172
Biseleniuro di etile	$Se_2(C_2H_5)_2$	216	75,91	43,78	76,79	44,15	—	—	—	—
Selenoxene	SeC_8H_8	159	64,01	37,70	64,68	38,01	0,04112	1,12342	0,03247	1,09691
Aoide eelenieo in soluzione acquosa al 41,8112 %. . .	H_2SeO_4	145	29,65	17,27	29,79	17,41				
Aeido salenice in soluzione acqoosa al 27,834 % . . .	"	"	29,44	17,14	29,39	17,19				
Acido eelenioso in soluziene aeqnosa al 22,9711 % . . .	H_2SeO_3	129	26,67	15,74	26,84	15,78				
Aeido selenioso in soluziene acquesa al 30,598 % . . .	"	"	26,90	15,73	26,98	15,85				
Selenocianato potassice in soluzione acquesa al 32,7722 %	SeCNK	144	42,05	25,04	42,81	25,23				
Selenocianato potassico in soluzione acquosa al 43,5497 %	"	"	41,56	24,57	41,83	24,77				

TABELLA III.

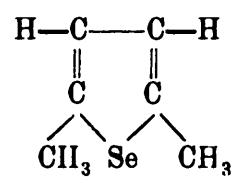
Rifrazione atomica del selenio.

	Riga α		Riga D	
	Formula n	Formula n^2	Formula n	Formala n^2
Selenio solido	30,36	11,67	—	—
Seleuiuro di etile	19,70	10,93	19,56	10,94
Biseleniuro di etile . . .	21,45	11,73	21,57	11,82
Selenoxene	18,81	10,94	19,33	11,18
Acido selenico in soluzione acquosa al 41,8112 %	15,85	8,87	16,25	9,22
Acide selenico in soluzione acquosa al 27,334 %	15,64	8,74	15,85	9,00
Acido selenioso in soluzione acquosa al 22,9711 %	15,67	8,92	15,95	9,12
Acido selenioso in soluzione acquosa al 30,893 %	15,90	9,91	16,09	9,19
Selenocianato potassico in soluzione acquosa al 32,7722 % . .	25,49	15,34	25,79	15,50
Selenocianato potassico in soluzione acquosa al 43,5497 % . .	25,00	14,84	25,30	15,04

Credo opportuno dare un'altra tabella dove confronto i composti del selenio da me studiati con quelli corrispondenti dello zolfo. Per l'acido selenico e selenioso e pel selenociato potassico in questa tabella ho preso i rispettivi valori medi : i numeri relativi ai composti solforati sono tolti dalla memoria dei prof. Nasini e Costa già citati. I valori relativi all' acido solforoso li ho calcolati aggiungendo alla rifrazione molecolare dell'anidride solforosa liquida quella dell'acqua.

TABELLA IV.

	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}-2)d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\gamma}-1}{\mu^2_{H_\alpha}-1}$
Selenio solido . . .	30,36	11,77		
Zolfo solido	15,75	7,95		
Differenza	14,61	3,82		
Seleniuro di etile . .	52,70	31,25	0,01335	1,03172
Solfuro di etile. . .	47,28	28,32	0,01882	1,0469
Differenza	5,42	2,93		
Biseleniuro di etile .	75,91	43,78	—	
Bisolfuro di etile . .	61,83	36,33	—	
Differenza	14,08	7,45		
Selenoxene	64,01	37,30	0,04112	1.12342
Dimetiltiofene . . .	57,87	34,02	0,02642	1,06021
Differenza	6.14	3,28		
Acido selenico . . .	29,54	17,20		
Acido solforico . . .	22,87	13,76		
Differenza	6,67	3,44		
Acido selenioso . .	26,78	15,74		
Acido solforoso. . .	21,70	13,40		
	5,08	2,34		
Selenocianato potass.	41,80	—		
	33,47			
	8,37			

Il potere rifrangente atomico del selenio l'ho dedotto sottraendo dalle rifrazioni molecolari dei composti studiati, i valori che spettano agli altri elementi. Per le rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga $H\alpha$ ho preso quelle riportate nella memoria dei prof. R. Nasini e T. Costa sullo zolfo; per la riga D quelle calcolate dal dottor Zecchini [1] per la formula *n*, e quelle date dal Conrady [2] per la formula n^2. Al selenoxene ho attribuito la formula

ossia quella con due doppi legami; per l'acido selenico e selenioso ho attribuito agli atomi di ossigeno il valore 2,8 ossia quello del cosidetto ossigeno alcoolico; per ricavare la rifrazione atomica del selenio da quella molecolare del selenocianato potassico, ho sottratto da questa la rifrazione del cianuro potassico che ho appositamente determinato, sebbene già esistessero delle determinazioni del Gladstone in proposito. Il cianuro lo purificai per successive cristallizzazioni dall'alcool e mi assicurai della sua purezza, giacchè il peso del cianuro adoperato per le soluzioni corrispondeva esattamente alla quantità trovata poi per titolazione col processo volumetrico di Liebig. La soluzione adoperata conteneva il 13,6962 % di sostanza ed aveva il peso specifico di 1,07782 a 20°,1.

$$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=16,56\ ;\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=9,73;$$

$$P\frac{\mu_{D}-1}{d}=16,52\ ;\quad P\frac{\mu^2_{D}-1}{(\mu^2_{D}+2)d}=9,73.$$

Il Gladstone aveva trovato per la riga A e per la formula *n* il numero 17,20.

Dalle diverse tabelle è facile il vedere come nei composti esa-

(1) Gazz. chim. ital., vol. XXII, parte II, pag. 592. Anno 1892.

(2) Zeitschrift für physikalische Chemie, vol. III, pag. 226. Anno 1889.

minati il selenio presenti molte analogie collo zolfo: sopratutto si nota che esso ha una rifrazione atomica molto meno elevata nei composti ossigenati che nei derivati organici quali il seleniuro ed il biseleniuro di etile; soltanto le variazioni tra i diversi valori non sono qui così forti come per lo zolfo. Notevole è il fatto della maggior rifrazione atomica del selenio nel biseleniuro di etile in confronto di quella che si ricava dal monoseleniuro: per lo zolfo ciò pare si verifichi, ma in grado minore: parrebbe quindi che quella causa quasi costante di aumento nella rifrazione atomica di un elemento che è l'accumularsi dell'elemento stesso nella molecola agisse qui con maggior energia. Nel selenoxene la rifrazione atomica del selenio è un po' minore, tanto per la formula n che per la formula n^2, di quella che si ricava dagli altri due composti organici: ora Nasini e Carrara nel loro lavoro sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici [1] misero in rilievo un analogo comportamento pel dimetiltiofene.

Una differenza notevolissima noi troviamo nelle rifrazioni atomiche dei due elementi allo stato libero: mentre per lo zolfo libero si hanno dei valori che sono compresi tra 15,50 e 16,00 (formula n) e tra 7,70 e 8,20 (formula n^2), ossia dei numeri di poco superiori a quelli che si ricavano dallo studio dei solfuri organici, dei cloruri di zolfo etc. etc. per il selenio invece, se le esperienze del Sirks sono esatte, si hanno i numeri 30,36 (formula n) e 11,77 (formula n^2): in altri termini si ha qui il fatto veramente notevole di una fortissima differenza coi valori dedotti dal seleniuro e biseleniuro di etile e dal selenoxene (20 in media) per la formula n e di un accordo quasi perfetto per la formula n^2 (11,31 in media). Del resto al solito si nota in generale una maggiore uniformità nei risultati, un maggior accordo per le rifrazioni atomiche quando si considerino i numeri relativi alla formula n^2 invece di quelli relativi alla formula n.

Confrontando le rifrazioni molecolari dei composti del selenio con quelle dei composti analoghi dello zolfo si trova in generale una differenza presso a poco costante, eccettuando bene inteso dal confronto, per la formula n, il selenio e lo zolfo liberi. È molto notevole il fatto che dal selenocianato si ricavano pel selenio dei

(1) Gazz. chim. ital., vol. XXIV, parte I, pag. 256. Anno 1894.

valori elevatissimi per la rifrazione atomica, la qual cosa già era stata notata dal Nasini e dal Costa per lo zolfo: anzi fu per questa ragione che volli studiare di nuovo il potere rifrangente del cianuro potassico nel dubbio che potesse essere troppo piccola quella trovata dal Gladstone; invece il numero da me trovato è ancora minore e quindi non resta dubbio tanto per lo zolfo quanto per il selenio che l'unione loro col potassio produce un esaltamento nella rifrazione, un fatto analogo essendo stato constatato dal Nasini e dal Costa anche pel solfuro potassico.

Confrontando l'acido selenico col selenioso si trova che la differenza tra le loro rifrazioni molecolari corrisponde quasi esattamente al valore della rifrazione atomica dell'ossigeno così detto alcoolico, e naturalmente le stesse relazioni si avrebbero per i valori delle due anidridi che facilmente si possono calcolare; invece per le corrispondenti anidridi dello zolfo si hanno dei valori assai vicini fra di loro: il potere rifrangente dell'anidride solforosa è di pochissimo inferiore a quello dell'anidride solforica, sebbene vi sia in questa un atomo di ossigeno in più.

Quanto alla dispersione il selenio libero secondo le esperienze del Sirks, come egli stesso fece notare, è enormemente dispersivo: per $\frac{\mu_D - \mu_A}{d}$ si avrebbe 0,07 mentre per lo zolfo non si avrebbe che 0,01: ma nei composti questa enorme dispersione non si trova più: infatti se il selenoxene ha una dispersione quasi doppia (formula di Gladstone) del dimetiltiofene, il solfuro di etile d'altra parte ha una dispersione maggior del seleniuro.

Riassumendo mi sembra di poter conchiudere che nei composti da me studiati il selenio si comporta in modo analogo allo zolfo: le variazioni però sono meno accentuate, cosicchè per il selenio le differenze costitutive hanno meno influenza sui valori delle rifrazioni molecolari. Il peso atomico maggiore e il carattere metalloidico meno spiccato sono probabilmente la causa di queste differenze nel comportamento dei due elementi: è da prevedersi quindi che per il tellurio ed i suoi composti la rifrazione si comporterà ancor più come proprietà additiva. Anche il fatto che il potere rifrangente dell'elemento libero è così differente da quello che esso ha nei composti avvicinerebbe il selenio ai metalli. Sono già in corso esperienze sui composti del tellurio e presto spero di pubblicarle.

Padova. Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1894.

Contributo allo studio della costituzione dei composti inorganici;

II nota di A. WERNER e A. MIOLATI.

(*Giunta il 30 agosto 1894*).

In una nota precedente, apparsa sotto il medesimo titolo in questo periodico ([1]), abbiamo comunicato i primi risultati di un lavoro sperimentale, che ha per iscopo di porre su sicure basi sperimentali i nuovi concetti, che si sono venuti formando riguardo alla costituzione dei composti inorganici.

Le misure della conducibilità elettrica molecolare di composti metallammoniacali, che veniamo ora a pubblicare, sono di complemento alle nostre prime ricerche. Dal complesso delle medesime si può formarsi un'idea generale dell'andamento della conducibilità elettrica molecolare dei composti ammoniacali più importanti del cobalto, del cromo e del platino, e permettono, per le evidenti regolarità osservate, di dedurre la costituzione di un sale metallammoniacale qualunque, dalla sua conducibilità.

Dall' altra parte, poi, in seguito alla concordanza completa e quantitativa tra la grandezza, l' andamento e la variazione della conducibilità elettrica molecolare, che teoricamente si deducono dalle nostre vedute, e il comportamento osservato dei composti sperimentati, il principio su cui esse si fondono viene ad acquistare molto in probabilità

I. Sul valore della conducibilità elettrica molecolare nelle diverse classi dei composti inorganici complessi.

Diamo anzitutto un riassunto dei valori della conducibilità elettrica molecolare di combinazioni analoghe. L'analogia delle medesime consiste in ciò, che in tutte le combinazioni poste in un gruppo sono uniti ad un radicale coordinato complesso, che a seconda della natura della rispettiva combinazione funziona da jono unico positivo o negativo, lo stesso numero di atomi o gruppi atomici funzionanti da joni negativi o positivi.

([1]) Gazz. chim. XXIII, 140.

Con ciò è possibile di determinare l'ordine di grandezza medio della conducibilità elettrica molecolare dei composti appartenenti ad un gruppo e da quella poi osservata in un sale qualunque dedurre a qual gruppo quest'ultimo appartenga.

A. *Composti che contengono al di fuori del radicale coordinato complesso un jono monovalente.*

Diluizione 1000 litri. — Temperatura = 25°.

	Composto	Formula	μ
Sali di platino	Cloruro di platinimodiammina	$\left[Pt{(NH_3)_3 \atop Cl_3}\right]Cl$	$\mu =$ 96,75
	„ „ platomonodiammina	$\left[Pt{(NH_3)_3 \atop Cl}\right]Cl$	115,8
	Secondo sale di Cossa	$\left[Pt{(NH_3) \atop Cl_5}\right]K$	108,5
	Primo „ „ „	$\left[Pt{(NH_3) \atop Cl_3}\right]K$	106,8
Sali di cobalto	Diammincobaltnitrito potassico	$\left[Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\right]K$	99,29
	Bromuro di carbonatotetrammincobalto	$\left[Co{CO_3 \atop (NH_3)_4}\right]Br$	106,0
	Cloruro di croceobalto	$\left[Co{(NO_2)_2 \atop (NH_3)_4}\right]Cl$	98,3
	„ „ flavocobalto	$\left[Co{(NO_2)_2 \atop (NH_3)_4}\right]Cl$	100,7

B. *Composti che contengono al di fuori del radicale coordinato complesso,* DUE *joni monovalenti.*

	Composto	Formula	μ
Sali di platino	Cloruro di platodiammina	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	260,8
	„ „ platinidiammina	$\left[Pt{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right]Cl_2$	228,9
	Nitrato „ cloroplatinidiammina	$\left[Pt{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right](NO_3)_2$	233,8
	Cloroplatinito potassico	$(PtCl_4)K_2$	267,6
	Cloroplatinato „	$(PtCl_6)K_2$	256,8

Sali di cobalto	Nitrito di xantocobalto	$\left[Co{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right](NO_2)_2$	234,4
	Bromuro di bromopurpureocobalto	$\left[Co{(NH_3)_5 \atop Br}\right]Br_2$	257,6
	Cloruro di cloropurpureocobalto	$\left[Co{(NH_3)_5 \atop Cl}\right]Cl_2$	261,3
	" " nitratopurpureocobalto	$\left[Co{(NH_3)_5 \atop NO_3}\right]Cl_2$	261,4
	" " xantocobalto	$\left[Co{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right]Cl_2$	246,4
	Isomero del cloruro di xantocobalto	$\left[Co{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right]Cl$	258,4
Sali di cromo	Cloruro cloropurpureocromico	$\left[Cr{(NH_3)_5 \atop Cl}\right]Cl_2$	260,2
	" clorotetramminpurpureocromico	$\left[Cr \begin{matrix}(NH_3)_4 \\ H_2O \\ Cl\end{matrix}\right]Cl_2$	261,2
	Bromuro di clorotetramminpurpureocromico	$\left[Cr \begin{matrix}(NH_3)_4 \\ H_2O \\ Cl\end{matrix}\right]Br_2$	264,8
	Nitrato di clorotetramminpurpureocromico	$\left[Cr \begin{matrix}(NH_3)_4 \\ H_2O \\ Cl\end{matrix}\right](NO_3)_2$	260,3
	Cloruro xantocromico	$\left[Cr{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right]Cl_2$	261,6

C. *Composti che contengono al di fuori radicale coordinato complesso,* TRE *joni monovalenti.*

Sali di cobalto	Bromuro di luteocobalto	$[Co(NH_3)_4]Br_3$	426,9
	" " roseocobalto	$\left[Co{(NH_3)_5 \atop H_2O}\right]Br_3$	412,9
	" " roseotetrammincobalto	$\left[Co{(NH_3)_3 \atop (H_2O)_3}\right]Br_3$	399,5
	Cloruro di roseotriammincobalto	$\left[Co{(NH_3)_3 \atop (H_2O)_3}\right]Cl_3$	383,8
	" " luteocobalto	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	431,6
	Nitrito di luteocobalto	$[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$	421,9
	Nitrato luteocromico	$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$	425,3

D. *Composti con* QUATTRO *joni*.

Cloruro della base di Drecksel 522,9

Da questo riassunto generale delle conducibilità elettriche molecolari si rileva anzitutto, che i valori numerici della conducibilità per ogni singola classe di composti variano entro limiti ristretti. La variazione risulta

nel primo	gruppo	di 11	unità, cioè da	96,7-108,5
„ secondo	„	„ 33	„ „ „	234,4-267,6
„ terzo	„	„ 43	„ „ „	383,8-426,9

Coll' aumentare del numero degli joni aumenta anche la variazione della conducibilità, corrispondentemente alla meno semplice scissione dei sali nei loro joni.

I valori delle conducibilità fra una classe e l'altra mostrano una differenza di almeno 140 unità, cosicchè, in accordò con quanto s'è detto più sopra dai valori trovati si può conchiudere facilmente se un composto appartenga piuttosto all' una che all' altra classe di composti.

II. Rappresentazione grafica dell' andamento della conducibilità elettrica molecolare nelle serie genetiche.

Nella rappresentazione grafica seguente viene dato un quadro del cambiamento regolare della conducibilità elettrica delle diverse serie genetiche, che uniscono i sali metallammoniacali coi cosidetti sali doppii. Come ascisse sono segnati il numero degli joni uniti al radicale coordinato, come ordinate le conducibilità elettriche molecolari dei sali o una soluzione di 1000 litri.

A. *Serie platinosa.*

B. *Serie platinica.*

C. *Serie cobaltica.*

431.6
246.4
98.35
99.29
?
?

3 2 1 0 1 2 3

[Co(NH$_3$)$_6$]Cl$_3$ — Cloruro di luteocobalto

[Co NO$_2$ (NH$_3$)$_5$]Cl$_2$ — Cloruro di xantocobalto

[Co(NO$_2$)$_2$ (NH$_3$)$_4$]Cl — Cloruro di croceobalto

[Co(NH$_3$)$_3$ (NO$_2$)$_3$] — Nitrito di triammincobalto

[Co(NH$_3$)$_2$ (NO$_2$)$_4$]K — Sale di Erdmann

[Co NH$_3$ (NO$_2$)$_5$]K$_2$ — (sconosciuto)

[Co(NO$_2$)$_6$]K$_3$ — Nitrito cobalticoo potassico

III. Conducibilità elettrica molecolare dei diversi sali metallammoniacali.

Nelle pagine seguenti diamo le conducibilità elettriche molecolari dei sali determinate ultimamente; colla scorta poi dei risultati nu-

merici verrà in ogni singolo caso fatto rilevare il comportamento normale o no dei diversi composti.

Nitrato di cloroplatinidiammina $\left(Pt^{Cl_2}_{(NH_3)_4}\right)(NO_3)_2$

v	μ_1	μ_2	μ
250	204,1	204,4	204,2
500	221,5	222,5	222,0
1000	232,8	234,9	233,8
2000	244,0	243,5	243,7

I valori sono normali e dimostrano che non ha luogo una jonizzazione degli atomi di cloro.

Cloruro di platinimonodiammina $\left(Pt^{(NH_3)_3}_{Cl_3}\right)Cl$.

v	μ_1	μ_2	μ
500	91,11	91,75	91,43
1000	96,30	97,20	96,75
2000	106,5	114,1	—

I valori ottenuti determinando la conducibilità subito dopo fatta la soluzione sono normali, col tempo però aumenta la conducibilità di queste soluzioni. Probabilmente ha luogo la jonizzazione lenta degli atomi di cloro contenuti nel nucleo, jonizzazione però solamente parziale, come risulta dai numeri seguenti :

$v = 500$	dopo 3 ore	$\mu =$ 97,50
	„ 24 „	106,5

Anche in diluizioni molto forti pare che il sale sia in parte scomposto ($v = 2000$).

Cloruro di platomonodiammina $\left(Pt^{(NH_3)_3}_{Cl}\right)Cl$.

v	μ_1	μ_2	μ
250	101,0	100,9	101,0
500	107,6	107,6	107,6
1000	115,6	116,0	115,8
2000	127,2	128,4	127,8

La conducibilità molecolare è normale.

Cloruro di luteocobalto $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	344,8	345,6	345,2
250	381,8	382,6	382,2
500	411,0	411,4	411,2
1000	430,1	433,2	431,6
2000	451,9	450,9	451,4

Il composto dà valori normali.

Cloruro di cloropurpureocobalto $\left(Co^{Cl}_{(NH_3)_5}\right)Cl_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
250	234,8	238,2	236,5
500	249,2	249,2	249,2
1000	260,3	262,3	261,3
2000	272,3	275,7	274,0

I valori sono normali, la trasformazione che avviene in soluzione acquosa del sale purpureo in roseo è perciò molto lenta.

Cloruro di nitratopurpureocobalto $\left(Co^{(NO_3)}_{(NH_3)_5}\right)Cl_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	218,7	220,5	219,6
250	232,0	235,2	233,6
500	245,2	249,8	247,5
1000	260,7	262,2	261,4
2000	285,2	—	285,2

Lasciando a sè le soluzioni, la conducibità aumenta fortemente, tanto da doversi ritenere essere avvenuta una trasformazione completa del sale purpureo in roseo, secondo l'equazione seguente :

$$\left(Co^{NO_3}_{(NH_3)_5}\right)Cl_2 + H_2O = \left(Co^{H_2O}_{(NH_3)_5}\right)^{NO_3}_{Cl_2}$$

Infatti dopo 24 ore si ottennero i valori seguenti :

v	μ_1	μ_2	μ (media)
250	288,3	292,2	290,2

Ancora più velocemente avviene la trasformazione del bromuro di nitratopurpureocobalto nel sale roseo corrispondente, dimodochè non fu possibile ottenere per questo sale valori concordanti, come lo dimostrano i numeri seguenti.

Bromuro di nitratopurpureocobalto $\left(Co^{NO_3}_{(NH_3)_5}\right)Br_2$.

v	μ_1	μ_2	μ_3
125	246,3	—	—
250	271,5	263,4	270,9
500	288,1	280,0	288,1
1000	303,4	302,2	303,8
2000	316,6	315,7	316,6

La soluzione N. 2 venne misurata di nuovo dopo 24 ore e diede per $v = 250$, $\mu = 309,5$.

Non sono senza un certo interesse le conducibilità elettriche molecolari dei seguenti tre composti $\left(M^{NO_2}_{(NH_3)_5}\right)Cl_2$, cioè del cloruro di xantocobalto e del suo isomero, scoperto ultimamente dal Jörgensen, e del cloruro xantocromico.

Cloruro di xantocobalto $\left(Co^{NO_3}_{(NH_3)_5}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ
250	229,4	230,0	228,9	229,4
500	239,9	239,5	239,3	239,6
1000	246,8	246,2	246,3	246,4
2000	251,7	251,4	252,0	251,7

Cloruro di xantocromico $\left(Cr^{NO_2}_{(NH_3)_5}\right)Ci_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	221,0	220,9	221,0
250	239,8	238,8	239,3
500	252,3	251,7	252,0
1000	260,8	261,3	261,0
2000	270,5	272,8	271,6

Isomero del cloruro di xantocobalto $\left(Co_{(NH_3)_5}^{NO_2}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	—	223,5	223,5
250	239,1	239,1	239,1
500	252,6	252,6	252,6
1000	256,8	259,9	258,4
2000	269,4	269,4	269,4

Confrontando le conducibilità di questi tre sali si osserva dapprima che il cloruro di xantocobalto mostra una conducibilità più piccola del suo isomero, la differenza è di circa dieci unità. Le conducibilità del cloruro xantocromico corrispondono invece così bene con quelle dell'isomero del cloruro di xantocobalto che si è condotti involontariamente all'ipotesi che questi due sali appartengano ad un medesimo tipo, tanto più che ambedue si formano nelle medesime condizioni, cioè per l'azione dell'acido nitrose sui sali rosei corrispondenti.

Le conducibilità seguenti sono quelle di tre sali appartenenti alle due serie di composti, probabilmente stereoisomeri, vale a dire ai sali crocei e ai flavi.

Nitrato di flavocobalto $\left(Co_{(NO_2)_2}^{(NH_3)_4}\right)NO_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	87,80	88,88	88,34
250	93,18	93,36	93,27
500	96,86	97,06	96,96
1000	100,5	101,0	100,7
2000	107,0	107,9	107,4

Cloruro di croceocobalto $\left(Co_{(NO_2)_2}^{(NH_3)_4}\right)Cl$.

v	μ_1	μ_2	μ
250	95,56	95,13	95,35
500	97,36	97,20	97,28
1000	98,80	97,90	98,35
2000	99,50	99,00	99,25

Ambedue i sali hanno una conducibilità del medesimo ordine di grandezza.

Solfato di flavocobalto $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)_2 SO_4$.

v	μ_1	μ_2	μ
500	177,7	—	177,7
1000	191,2	188,8	190,0
2000	205,7	205,3	205,5

Per confermare vieppiù la formola $\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right)$ che noi, in seguito alla sua piccolissima conducibilità, avevamo proposto per il cosidetto " nitrito di esammincobalto ", di Erdmann, avevamo l'intenzione di determinare le conducibilità dei suoi otto isomeri preparati ultimamente da Jörgensen. Questo non fu possibile di farlo per il cobaltidnitrito di luteocobalto $[Co(NO_2)_6][Co(NH_3)_6]$, per il diamminconbaltnitrito di luteocobalto $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]_3\left[Co(NH_3)_6\right]$, per quello di xantocobalto $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]_2\left[Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]$ e di croceocobalto $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]$, in causa della quasi completa insolubilità dei medesimi nell'acqua. Degli altri quattro sali della formola generale $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]$, potemmo determinarne fino ad un certo punto la conducibilità e ne diamo qui sotto i risultati ottenuti.

Diammincobaltnitrito di flavocobalto $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)$

v	μ_1	μ_2	μ
1000	61,56	60,81	61,19
2000	72,75	72,13	72,44

Cobaltidnitrito di flavocobalto $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)_3\left(Co(NO_2)_6\right)$

v	μ_1	μ_2	μ
500	285,6	286,2	285,9
1000	309,3	308,7	309,0
2000	329,7	328,2	329,0

Cobaltidnitrito di xantocobalto $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)_3\left(Co(NO_2)_6\right)_2$

v	μ_1	μ_2	μ
2000	572,7	—	—
4000	652,6	562,4	—

Quest' ultimo sale pare che in soluzione acquosa si scomponga molto presto; la conducibilità aumenta rapidamente e la soluzione ha odore di acido nitroso. I solfati di alluminio e di cromo che potrebbero in un certo modo confrontarsi con questo sale mostrano in una diluizione di 1024 litri le seguenti conducibilità :

$Al_2(SO_4)_3$ $\mu = 600,6$
$Cr_2(SO_4)_3$ $\mu = 717,0$

Cobaltidnitrito di Croceocobalto $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)_3\left(Co(NO_2)_6\right)$

v	μ_1	μ_2	μ
2000	292,7	288,0	290,3

Anche questo sale in soluzione acquosa si scompone rapidamente.

Diamo ora i risultati ottenuti coi composti ammoniacali del cromo, che nella nostra prima memoria non avevamo ancora studiato. La determinazione dei sali pentamminpurpurei devono essere eseguite subito dopo fatta la soluzione del sale, perchè in soluzione si trasformano nei sali rosei corrispondenti. I numeri dati sotto i più bassi fra quelli delle molte serie di determinazioni fatte.

Nitrato cloropurpureocromico $\left(Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right)(NO_3)_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	249,5	251,0	250,2
250	265,9	265,9	265,9
500	278,6	279,5	279,0
1000	288,1	288,1	288,1
2000	298,5	299,7	299,1

Il sale si trasforma a poco a poco nel sale roseo; una soluzione dopo sei ore diede il risultato seguente :

$v = 125$ $\mu = 278$

Cloruro cloropurpureocromico $\left(Cr{}^{(NH_3)_5}_{Cl}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	222,3	221,0	221,7
250	240,0	238,0	239,0
500	251,4	249,6	250,5
1000	260,6	259,9	260,2
2000	270,7	269,0	269,9

Anche in questo caso, il sale si trasforma in soluzione nel sale roseo, come risulta dalla determinazione riferita qui sotto, eseguita dopo che la soluzione era rimasta a sè 48 ore.

v	125	250	500	1000	2000
μ	307,1	320,8	343,4	366,9	383,4

Cloruro bromopurpureocromico $\left(Cr{}^{Br}_{(NH_3)_5}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	237,6	233,8	235,7
250	258,8	256,2	257,5
500	272,3	269,0	270,6
1000	283,9	276,3	280,1
2000	285,0	282,2	283,6

Dopo 24 ore si ottennero i soguenti risultati :

v	125	250	500	1000	2000
μ	326,3	347,0	369,9	389,2	406,0

Cloruro jodopurpureocromico $\left(Cr{}^{J}_{(NH_3)_5}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4
125	273,8	257,7	—	—
250	292,5	264,3	273,8	266,0
500	312,1	288,2	294,9	292,4
1000	326,9	313,8	316,2	314,9
2000	342,8	332,4	336,5	334,4

Come risulta chiaramente anche dai numeri poco concordanti delle diverse serie di determinazioni, la trasformazione del cloruro jodopurpureocromico nel sale roseo corrispondente avviene molto velocemente, ciò che risulta anche dalle determinazioni seguenti :

$v = 125$	1ª Determinazione	$\mu = 232,5$
	5 minuti dopo	266,3
	15 " "	280,8
	30 " "	295,9
	60 " "	302,1

Dopo 24 ore si aveva raggiunto il massimo della conducibilità e si ottennero i risultati seguenti :

v	125	250	500	10 0	2000
μ	347,0	373,7	395,8	404,7	431,6

Il sale si era quindi trasformato completamente in roseo.

Nitrato clorotetramipurpureocromico $\left(Cr \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ Cl \\ H_2O \end{matrix}\right)(NO_3)_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	206,5	206,5	206,5
250	226,7	226,1	226,4
500	244,7	244,7	244,7
1000	260,4	260,2	260,3
2000	283,8	281,2	282,5

Cloruro clorotetraminpurpureocromico $\left(Cr \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ Cl \\ H_2O \end{matrix}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ
125	212,1	212,4	213,3	212,6
250	231,0	232,4	231,3	231,6
500	246,0	247,0	243,9	245,6
1000	261,2	261,4	261,0	261,2
2000	276,6	280,9	267,1	274,8

Solfato clorotetraminpurpureocromico $\left(Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl\\H_2O\end{matrix}\right)SO_4$.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ
250	171,7	172,3	170,6	171,5
500	193,3	196,2	195,8	195,1
1000	226,0	226,4	226,7	226,4
2000	262,0	262,0	263,9	262,6

Bromuro clorotetraminpurpureocromico $\left(Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl\\H_2O\end{matrix}\right)Br_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	218,2	223,2	220,7
250	235,4	238,3	236,8
500	251,1	251,1	251,1
1000	263,0	266,6	261,8
2000	290,3	291,5	290,9

Nitrato luteocromico $(Cr(NH_3)_6)(NO_3)_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	341,1	341,3	341,2
250	375,9	372,4	374,1
500	402,1	400,2	401,1
1000	425,4	425,3	425,3
2000	444,2	444,2	444,2

Cloruro luteocromico $(Cr(NH_3)_6)Cl_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	354,6	352,4	353,5
250	387,5	389,8	388,6
500	419,3	418,4	418,8
1000	440,4	443,1	441,7
2000	461,7	465,5	463,6

I sali cromici tetraminpurpurei si differenziano, col loro compor-

tamento normale nettamente, dai sali cobaltici corrispondenti, i quali in soluzione acquosa si trasformano rapidamente nei sali tetramminrosei, come noi dimostrammo nella nostra prima nota.

IV. Sulla conducibilità elettrica del cloruro di dicrocobalto.

Lo studio di questo sale presentava per noi un interesse speciale, avendo Jörgensen nella sua ultima memoria [1], considerata la composizione ed il comportamento di questo sale, come fatti importanti che stavano in aperta contraddizione con le idee sostenute da noi e brevemente esposte nella nostra prima nota.

Il cloruro di dicrocobalto è un sale cobalto ammoniacale, che corrisponde alla formola $Co(NH_3)_4 . H_2O . Cl_3$ ed al quale, secondo il nostro modo di vedere, dovevasi dare a priori la formola di costituzione $\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ H_2O \\ Cl_2 \end{matrix}\right)Cl$.

Per giustificare la costituzione che Jörgensen credette dovere attribuire a questo sale, esso fa rilevare: 1° che già a freddo con acido solforico concentrato sviluppa abbondantemente acido cloridrico; 2° che il nitrato d'argento precipita subito a freddo dalla soluzione acquosa tutto il cloro; 3° che la soluzione acquosa fredda con acido cloroplatinico da un sale doppio della formola $(Co(NH_3)_3(H_2O))_2 3PtCl_6 + 8aq.$ e conchiude perciò colle parole seguenti: " Dalle proprietà chimiche del cloruro di dicrocobalto deducesi con sicurezza che nel medesimo i tre clori sono jonici.

Consideriamo però, le cose un po' più esattamente. Quando si scioglie il cloruro di dicrocobalto nell'acqua alla temperatura ordinaria, si ottiene una soluzione che per un istante, *ma solamente per un istante*, è colorata in verde cupo, il colore tramutasi velocissimamente in bleu e finalmente in rosso-violetto.

Ciò indica sicuramente che il cloruro di dicrocobalto non si scioglie inalterato nell'acqua. Dopo le osservazioni fatte da noi sui sali cobaltici prasei e tetramminpurpurei, questo comportamento ci indicava con sicurezza che il cambiamento di colore era causato

[1] Zeitsch. f. anorg. Chemie V, 147.

da una trasformazione del sale triamminpraseo, prima in sale triamminpurpureo, poi in sale triamminroseo.

Era da prevedere, che le osservazioni fatte da noi in altra occasione questa trasformazione rapida non si potesse dimostrare facilmente che colla determinazione della conducibilità elettrica. Qui sotto diamo le misure fatte a 25°.

A questa temperatura il cambiamento di colore è rapidissimo, solamente le prime gocce di acqua versate sul sale solido diventano verdi.

I. Sciolto 0,0361 gr. di sale in 20 cm. di acqua.

$v = 129,92$	Prima determinazione	$\mu = 284,2$
	2 minuti dopo	$\mu = 297,7$
	5 „ „	$\mu = 305,2$
	12 „ „	$\mu = 323,4$
	25 „ „	$\mu = 335,7$

II. Sciolto 0,0369 gr. di sale in 20 cc. d'acqua.

$v = 127,54$ Determinato subito la conducibilità $\mu = 273,6$

Da questi risultati si deduce con sicurezza che la conclusione di Jörgensen, che " nel cloruro di dicrocobalto tutti e tre gli atomi di cloro sono jonici „ non può essere esatta, poichè in questo caso la soluzione del detto sale non avrebbe dovuto mostrare una conducibilità elettrica aumentante col tempo.

La questione che importava decidere per determinare la costituzione del cloruro di dicrocobalto, era la determinazione del numero primitivo degli ioni. Per mezzo della determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di questo sale alla temperatura di 25°, non si poteva rispondere alla questione, in causa della trasformazione rapidissima del sale. Noi determiaammo perciò la conducibilità a 1° basandosi sul fatto che una temperatura più elevata facilita jonizzazione.

Le misure eseguite sono le seguenti :

I. Sciolto 0,0393 gr. di sale in 20 cm. d'acqua : $v = 119,35$

Prima determinazione . .	$\mu = 108,1$
2 minuti dopo. . . .	$\mu = 141,0$
4 „ „	$\mu = 157,6$

10 minuti dopo . . . . $\mu = 162,9$
15 " " . . . . . $\mu = 166,1$
20 " " . . . . . $\mu = 167,6$
35 " " . . . . . $\mu = 168,5$
60 " " . . . . . $\mu = 170,3$

II. Sciolto 0,0395 gr. in 20 cm. d'acqua: $v = 118,74$
Prima determinazione . . . . . $\mu = 89,62$
1 minuto dopo. . . . $\mu = 124,7$
3 " " . . . . . $\mu = 145,5$
5 " " . . . . . $\mu = 154,5$
10 " " . . . . . $\mu = 160,1$
15 " " . . . . . $\mu = 162,7$
30 " " . . . . . $\mu = 165,3$

Per poter dedurre da questi valori numerici il numero primitivo degli joni, abbiamo determinato pure a 1° le conducibilità elettriche del cloruro potassico, del cloruro di bario e del cloruro di luteocobalto.

I valori ottenuti sono i seguenti:

Cloruro potassico KCl a 1°.

v	125	250	500	1000
μ	77,62	79,65	80,37	81,82

Cloruro di bario $BaCl_2$ a 1°.

v	125	250	500	1000	2000
μ	131,8	135,1	140,4	142,9	144,4

Cloruro di luteocobalto $(Co(NH_3)_6)Cl_3$ a 1°.

v	μ_1	μ_2	μ
125	213,0	211,1	212,0
250	229,0	229,0	229,0
500	241,9	241,4	241,7
1000	247,5	248,4	247,9
2000	252,5	252,8	252,6

Come risulta da questi numeri, il valore primitivo osservato per il cloruro di dicrocobalto 89,62 ad una diluizione = 118,7 litri è di poco superiore a quello osservato per il cloruro potassico ad una diluizione di 125 litri = 77,62; ma esso è più basso di 42 unità della conducibilità elettrica del cloruro di bario è di 123 unità di quella del cloruro di luteocobalto.

Con ciò è portata la dimostrazione sicura che nel cloruro di dicrocobalto solamente un atomo di cloro è jone, in corrispondenza alla formola $\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ H_2O \\ Cl_2 \end{matrix}\right) Cl$ che si deduce teoreticamente dal modo con cui noi consideriamo questi composti, e contrariamente all'opinione di Jörgensen secondo il quale il cloruro di dicrocobalto corrisponderebbe alla formola $Co \begin{matrix} \diagup H_2O-Cl \\ -NH_3-Cl \\ \diagdown NH_3-NH_3-Cl \end{matrix}$ la quale avrebbe tutte e tre gli atomi di cloro ionici.

L'osservazione di Jörgensen, che da una soluzione di cloruro di dicrocobalto si può precipitare a freddo subito tutto il cloro con nitrato d'argento, trova la sua spiegazione nel fatto che la ionizzazione a temperatura ordinaria avviene con una velocità grandissima, e perciò con questo metodo, contrariamente a quello che avviene negli altri casi, non può determinarsi la funzione dei diversi atomi di cloro.

Era di un certo interesse di vedere ciò che conteneva la soluzione di cloruro di dicrocobalto lasciata a sè lungo tempo, finchè, cioè la conducibilità era divenuta costante. Anche a questo proposito la conducibilità poteva dare una risposta precisa.

Soluzione di *cloruro di dicrocobalto* lasciata a sè 12 ore, misurata a 25°.

v	125	250	500	1000	2000
μ	317,7	339,0	361,1	383,8	392,6

Questi numeri mostrano chiaramente che tutti i tre atomi di cloro sono ionici. Ha avuto luogo perciò una completa trasformazione del cloruro di dicrocobalto nel cloruro di triamminroseocobalto, secondo l'equazione:

$$\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ H_2O \\ Cl_2 \end{matrix}\right) Cl + 2H_2O = \left(Co \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ (H_2O)_3 \end{matrix}\right) Cl_3.$$

Nella soluzione acquosa è contenuto il cloruro di triamminroseocobalto, un sale appartenente alla medesima serie, del nitrato

$$\left\{Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right\}(NO_3)_3$$

preparato prima da Vortmann e recentemente da Jörgensen.

Non v'è perciò da meravigliarsi se le soluzioni dei due sali mostrano, come Jörgensen ha constatato, nelle loro reazioni una grande concordanza.

Interessante appare il fatto, su cui anche Bredig [1] fermò la sua attenzione, vale a dire la regolare diminuzione della conducibilità elettrica molecolare che si osserva nella serie che deriva dal sale luteo per la sostituzione successiva di una molecola di ammoniaca con una d'acqua. Questo risulta chiaramente dalla piccola tabella seguente:

Diluizione	125	250	500	1000	2000
Sale luteo	343,8	378,0	401,6	426,9	442,2
Sale roseo	333,6	365,4	390,3	412,9	436,4
Sale tetraminroseo	325,5	354,8	379,8	399,5	417,4
Sale triaminroseo	317,7	339,0	361,1	383,8	392,6

Anche in un altro senso la soluzione del cloruro di dicrocobalto ci offre un certo interesse. Tanto chimicamente quanto coi metodi fisici si è potuto constatare che essa contiene il cloruro di triamminroseocobalto. L'esistenza però di questo sale è limitata, almeno da quanto si può conchiudere dalle ricerche fatte finora, allo stato di soluzione. Poichè se si lascia la soluzione rossovioletta del cloruro di dicrocobalto evaporare sull'acido solforico, si separano i cristalli caratteristici fortemente dicroici del cloruro di dicrocobalto, con pochissimi cristalli violetti di un sale, che potrebbe essere il cloruro di triamminpurpureocobalto $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_2\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2$.

Noi abbiamo qui un caso in cui la combinazione più ricca d'acqua è solamente stabile in soluzione acquosa diluita. Senza il cambiamento caratteristico del colore della soluzione che accompagna la

[1] Zeitsch. f. phys. Chemie XIII, 273, 1894.

graduale formazione dell'idrato e la fa percepire all'occhio e senza il metodo fisico che permette di seguire colla misura questa formazione, dovevasi ammettere di avere in soluzione il cloruro di dicrocobalto e si avrebbero dedotte conclusioni false sotto ogni rapporto. Che in molti altri casi, in cui però manca il cambiamento di colore caratteristico indicante la formazione di un idrato, avvenga un fenomeno analogo è molto probabile, e le osservazioni da noi fatte, tanto sul cloruro di dicrocobalto, quanto sui bromuri di praseocobalto e di tetramminpurpureo, rendono necessaria una revisione della conducibilità di molti sali metallici che cristallizzano con meno di sei molecole di acqua. Sui risultati di tali ricerche speriamo di poter fare presto qualche comunicazione.

Zurigo-Roma, agosto 1894.

Sulla riduzione degli amminonitrili;

comunicazione preventiva di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 3 settembre 1894*).

Secondo Tiemann e Friedländer [1] per azione dell' ammoniaca alcoolica sulle cianidrine derivanti dall'unione delle aldeidi o chetoni con l'acido cianidrico si ottengono abbastanza facilmente gli aminonitrili. La reazione è espressa dalle seguenti equazioni :

$$\text{I.}\quad RCH\begin{cases}OH\\CN\end{cases} + NH^3 = R\,.\,CH\begin{cases}NH^2\\CN\end{cases} + H^2O$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>C\begin{cases}OH\\CN\end{cases} + NH^3 = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>C\begin{cases}NH^2\\CN\end{cases} + H^2O\,.$$

Quantunque non sia agevole ottenere questi prodotti allo stato di purezza, pure i citati autori prepararono facilmente, per saponificazione del prodotto grezzo, parecchi aminoacidi.

(1) Berl. Berichte XIV, 1967.

Io ho incominciato a fare agire l' idrogeno nascente su questa serie di sostanze onde studiarne il comportamento e cercare se era possibile per tal via ottenere delle diamine che dovrebbero considerarsi come prodotti di sostituzione dell'etilendiamina.

Ciò appare chiaro se si considerano le formule seguenti :

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} RCH-NH^2 \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} R-CH-NH^2 \\ | \\ CH^2-NH^2 \end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} C-NH^2 \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} C-NH^2 \\ | \\ CH^2-NH^2 \end{matrix}$$

La reazione potrebbe anche procedere altrimenti qualora il gruppo NH^2 dell'aminonitrile si distaccasse e si lasciasse sostituire da un atomo d'idrogeno come avviene per l'ossidrile della cianidrina dell' aldeide benzoica, mentre che il gruppo —CN segue la reazione generale.

Ciò dimostrò il prof. Fileti nel suo bel lavoro sull' essenza di mandorle amare e di lauro ceraso da cui ottenne la feniletilamina (¹) ($C^6H^5-CH^2-CH^2-NH^2$).

Io ho incominciato il mio studio dalla stessa cianidrina, come quella che meglio si prestava a questo scopo per la sua facile preparazione; quantunque prevedessi che nelle ulteriori reazioni avrei ottenuto una maggiore quantità di prodotti secondari.

I risultati ottenuti sono ben lungi dall'essere oompleti; ma avendo sospeso il lavoro durante le vacanze, ed avendo osservato esser forse necessario saggiare i diversi metodi di riduzione per cercare di ottenere un miglior rendimento, e necessario anche un lungo lavorio per la depurazione del prodotto ottenuto mi sono deciso a pubblicare queste mie prime ricerche onde acquistare tempo e completarle in seguito.

Seguendo le indicazioni di Tiemann e Friedländer (²) feci agire una soluzione alcoolica di ammoniaca sulla cianidrina dell'aldeide

(¹) Gazz. chim. ital. VIII, 447.

(²) Loco citato.

benzoica $\left(C^6H^5-CH\langle{}^{OH}_{CN}\right)$ ed al prodotto grezzo, allungato con acqua, aggiunsi della polvere di zinco in quantità leggermente superiore alla calcolata e dell'acido cloridrico diluito.

L'acido fu aggiunto a poco a poco ed il liquido mantenuto freddo. Per aiutare la reazione gettai nel recipiente una laminetta di platino. Insieme a qualche bolla d'idrogeno si sviluppava anche un poco di acido cianidrico.

Lasciai che la reazione si compiesse lentamente da per sè; ed allorchè lo zinco era quasi completamente disciolto, filtrai, lavai con acqua; aggiunsi una soluzione d'idrato di sodio e distillai con una corrente di vapor d'acqua, sino a che il liquido distillato non presentasse più forte reazione alcalina.

Il distillato, che si presentava opalescente, che conteneva delle gocciole oleose in sospensione e che odorava sopra tutto di ammoniaca, fu acidulato con acido cloridrico e quindi evaporato a bagno maria sino a siccità.

Il residuo, ripreso con poca acqua, fu di nuovo trattato con soda che produsse un forte intorbidamento dovuto alla separazione di gocciole oleose.

Dibattei con etere ed il liquido si clorificò. Per distillazione dell'etere ottenni un liquido denso, di forte reazione alcalina, di color giallo bruno e di odore spiacevole.

Lasciandolo esposto per qualche tempo all'aria si notò che tendeva a solidificarsi, scorgendosi la formazione di una sostanza cristallina, forse di carbonato, poichè trattando il liquido con poco acido cloridrico si svilupparono delle bollicine gassose ed ottenni una massa solida che si disciolse in gran parte con ulteriore aggiunta di acqua e sopratutto per il riscaldamento.

La soluzione cloridrica filtrata ed evaporata a dolce calore fornì una massa di minuti cristalli bianchi.

Allo stesso risultato si giunge se in luogo di distillare con il vapor d'acqua si agita direttamente con etere il prodotto della riduzione trattato con soda; se si lava l'etere con acqua e quindi si agita con acqua acidulata di acido cloridrico. Per evaporazione della soluzione acquosa si ottiene lo stesso cloridrato che però è più impuro del precedente.

Il cloridrato di questa base si fonde a circa 245°; però non avendolo avuto perfettamente puro questa cifra potrà andar soggetta a qualche variazione.

Il cloridrato così ottenuto non si prestava ad una rigorosa analisi causa la sua non assoluta purezza. D'altra parte la sua purificazione avrebbe fatto perdere gran parte del prodotto; onde io come primo saggio preferii preparare ed analizzare il cloroplatinato ed il derivato benzoilico che più facilmente dovevano ottenersi puri.

Quest'ultimo nel mio caso aveva una importanza speciale riferendomi ai lavori di Udranszky e Baumann (1) secondo i quali il cloruro di benzoile è un caratteristico reattivo ed un prezioso mezzo di separazione per le diamine.

Cloroplatinato.

L'ottenni disciogliendo il cloridrato nell' alcool ad aggiungendo del cloruro platinico.

Si formò un precipitato giallo chiaro che fu raccolto su filtro e lavato con alcool.

Secco si presentava come una polvere leggermente paglierina. Esso è solubile in acqua e dalle soluzioni bollenti per raffreddamento cristallizza in pagliette di un giallo pallidissimo.

È pure leggermente solubile in alcool.

Due determinazioni di platino eseguite nol cloroplatinato proveniente da due differenti preparazioni forniscono le cifre seguenti che si accordano con quelle calcolate per il cloroplalinato della

$$\text{base}\quad \begin{array}{l} C^6H^5-CN-NH^2 \\ \quad | \\ CH^2-NH^2 \end{array}$$

che, come ho esposto in principio, avrei dovuto probabilmente ottenere. Infatti:

Gr. 0,2007 di cloroplatinato fornirono gr. 0,0716 di Pt.

Gr. 0,3452 dettero di Pt gr. 0,1235.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^5-C^2H^3-N^2H^4$, 2HCl, $PtCl^4$
Pt	35,67	35,59
id.	35,77	—

(1) Ber. XXI, 2744.

Derivato benzoilico.

Fu preparato secondo le indicazioni di Baumann, facendo agire sul cloridrato della base disciolto in acqua il cloruro di benzoile in presenza di soda.

La massa solida ettenuta, lavata con acqua e seccata alla temperatura ordinaria, fu disciolta in alcool; alla soluzione alcoolica fu aggiunta grande quantità di acqua, con che si ebbe un liquido opalescente da cui con il tempo si separarono dei ciuffi di cristalli aghiformi perfettamente bianchi.

Questi raccolti furono sottoposti un'altra volta allo stesso trattamento. Si fondono a circa 83-84°.

Le piccole quantità di sostanza che io possedevo mi permisero di fare solamente una determinazione di azoto.

Gr. 0,2214 di sostanza fornirono cc. 16 di N alla pressione di 756 mm. ed alla temperatura di 25°.

Da cui per 100 parti si ha:

	trovato	calcolato per $C^6H^5-CH-NH-CO-C^6H^5$ / $CH^2-NH-CO-C^6H^5$
N	8,01	8,13

Da questi dati incompleti che io ho esposto non voglio certo trarre alcuna conclusione e molto meno io voglio affermare che le formule soprascritte sieno le vere.

Altri saggi ed altre trasformazioni sono necessarie per stabilire con qualche sicurezza la formula di costituzione.

Ciò che a me sembra potere digià stabilire con qualche sicurezza si è: che realmente la base da me ottenuta è una diamina.

Mi riservo di continuare e completare in seguito questo lavoro estendendo le mie ricerche anche alle altre principali cianidrine.

Pavia. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1894.

Sulle correzioni nelle misure di termochimica;

nota di A. BARTOLI ed E. STRACCIATI.

(*Giunta il 26 settembre 1894*).

Nelle misure termochimiche e in generale nelle misure calorimetriche di qualche precisione, occorrono delle correzioni che possiamo ascrivere ad una delle seguenti categorie.

I. Correzioni pel calore specifico dell'acqua o del liquido calorimetrico.

II. Correzioni ai termometri.

III. Correzioni pel raffreddamento.

In questa nota che fa seguito alle altre pubblicate in questa Gazzetta [1], parleremo principalmente della prima di queste correzioni.

I. Nella maggior parte delle misure calorimetriche, la temperatura dell'acqua essendo diversa da quella [2] a cui si è convenuto di assumere come unità il calore specifico dell'acqua, occorre fare una correzioue al resultato, moltiplicandolo pel calore specifico medio dell'acqua, fra la temperatura iniziale e quella finale.

Perciò abbiamo creduto utile di calcolare una tavola per il calore specifico medio dell'acqua fra due temperature qualunque comprese fra $+8^0$ e $+28^0$ (che sono i limiti delle buone esperienze calorimetriche).

Il calcolo è stato fatto con la formula seguente, che rappresenta bene le nostre numerose determinazioni

$$\begin{aligned} Q = & \ 1{,}006880000\ t \\ & - 0{,}000278000\ t^2 \\ & - 0{,}000002050\ t^3 \\ & + 0{,}000000253750\ t^4 \\ & - 0{,}000000002600\ t^5 \end{aligned}$$

[1] Bartoli e Stracciati, " Sulle variabilità del calore specifico dall'acqua fra 0^0 e $+32^0$,. Gazz. chim., fascicolo di agosto 1894; ed Atti dell'Accademia Gioenia di Catania, 1892.

[2] È molto conveniente scegliere $+15^0$ per questa temperatura come ha proposto il Berthelot. Le ragioni sono ovvie.

dove Q esprime il numero delle piccole calorie necessarie a riscaldare un grammo di acqua da zero gradi a t gradi, (formula già riferita nella nostra memoria sul calore specifico dell' acqua ([1])) dove le temperature sono riferite al tormometro a idrogeno e l'unità di calore specifico a quello vero dell' acqua a $+ 15^0$, preso per unità.

Segue, senz'altro, la tavola.

([1]) Bartoli e Stracciati, " Riduzione al termometro a idrogeno dei resultati da noi ottenuti sul calore specifico dell'acqua ". Rendiconti del R. Istituto Lombardo, serie 2ª, vol. XXVI, fascicolo 14; e Gazz. chim., fascicolo di agosto 1894.

Compare Ostwald, " Hand-und Hilfsbuch zar ausfiobrung Physiko-Chemischer Messungen ". Lipzig, 1893.

	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
9	1,002266									
10	1,002037	1,001808								
11	1,001817	1,001592	1,001376							
12	1,001612	1,001394	1,001187	1,000998						
13	1,001417	1,001204	1,001003	1,000817	1,000636					
14	1,001234	1,001027	1,000832	1,000651	1,000478	1,000320				
15	1,001064	1,000864	1,000675	1,000500	1,000334	1,000183	1,000046			
16	1,000908	1,000714	1,000532	1,000363	1,000205	1,000061	0,999931	0,999817		
17	1,000766	1,000579	1,000403	1,000241	1,000090	0,999953	0,999831	0,999723	0,990629	
18	1,000638	1,000457	1,000289	1,000133	0,999989	0,999860	0,999745	0,999645	0,999559	0,999
19	1,000525	1,000351	1,000189	1,000041	0,999904	0,999783	0,999675	0,999582	0,999504	0,999
20	1,000427	1,000260	1,000105	0,999964	0,999835	0,999720	0,999621	0,999535	0,999465	0,999
21	1,000344	1,000184	1,000086	0,999902	0,999781	0,999674	0,999582	0,999504	0,999442	0,9993
22	1,000276	1,000123	0,999983	0,999856	0,999742	0,999643	0,999558	0,999489	0,999434	0,9993
23	1,000224	1,000078	0,999945	0,999825	0,999719	0,999627	0,999550	0,999488	0,999442	0,9994
24	1,000186	1,000048	0,999922	0,999810	0,999711	0,999627	0,999558	0 999504	0,999465	0,9994
25	1,000164	1,000033	0,999915	0,999812	0,999719	0,099643	0,999581	0,999535	0,999503	0,999
26	1,000157	1,000033	0,999922	0,999826	0,999742	0,999673	0,999619	0,999580	0,999557	0,9995
27	1,000165	1,000049	0,999945	0,999855	0,999780	0,999718	0,699672	0,999641	0,999625	0,9996
28	1,000188	1,000078	0,999982	0,999900	0,999832	0,990778	0,999740	0,999722	0,999707	0,999
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17

Le temperature (termometro a idrogeno) fra le quali si cerca il calore specifico medio, sono scritte nella prima linea e nella prima colonna.

18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
										9
										10
										11
										12
										13
										14
										15
										16
										17
										18
99396										19
99371	0,999348									20
99364	0,999348	0,999348								21
99372	0,999364	0,999371	0,999405							22
99395	0,999391	0,999410	0,999441	0,999486						23
99433	0,999441	0,999464	0,999503	0,999557	,999628					24
9488	0,999503	0,999534	0,999580	0,999642	0,999720	0,999812				25
9556	0,999579	0,999618	0,999672	0,999741	0,999826	0,999925	1,000038			26
9640	0,999670	0,999716	0,999778	0,999854	0,999946	1,000052	1,000172	1,000307		27
99737	0,999775	0,999828	0,999897	0,999981	1,000080	1,000192	1,000319	1,000460	1,000618	28
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	

II. In quanto alle precauzioni per l'impiego del termometro calorimetrico, che supporremo costrutto in *vetro duro*, e per ridurne le indicazioni al termometro a idrogeno, queste sono a lungo indicate nel *Traité pratique de la thérmometrie de precision*, del Guillaume.

Esse consistono principalmente :

1° Nella correzione di calibro.

2° Nella correzione di pressione esterna.

3° Nella correzione di pressione interna.

4° Nella correzione d'intervallo fondamentale.

5° Nella correzione alla posizione dello zero corrispondente alla temperatura letta.

6° Nella correzione per l'emersione della scala·

7° Nella correziono per ridurre la temperatura letta sul termometro in vetro duro, al termometro *a idrogeno* (1).

Vogliamo soltanto aggiungere una regola che dovrebbe esser tenuta presente da chi si occupa di tali misure, ed è quella di non servirsi, nei termometri calorimetrici (i quali sogliono portare solo una diecina di gradi, divisi per cinquantesimi) della più alta porzione della scala, che sta vicina al serbatoio superiore, nella quale sono in generale più forti ed irregolari gli errori di calibrazione, ai quali si aggiunge la dilatazione residua, susseguente ai forti riscaldamenti, che deve subire il serbatojo per vuotarlo di mercurio.

III. Per la correzione del raffreddamento, sono noti i diversi metodi proposti per eseguirla : essi dànno in generale un buon resultato quando la correzione sia piccolissima ; invece quando la correzione è grande si hanno resultati discordi : ma si trova sempre un numero troppo grande per la quantità di calore, quando il calorimetro tende molto a riscaldarsi e troppo piccolo, quando tendo molto a raffreddarsi (1).

Bisogna dunque, per ottenere resultati attendibili, che la tem-

(1) Quando, anche l'estremo della colonna di mercurio sia riscaldato, bisogna anche tener conto della evaporazione del mercurio, che viene visibilmente a condensarsi sulle pareti del serbatoio superiore. Fatto notato dal Guillaume, dal Pisati e Pucci e da tanti altri.

(1) Bartoli e Stracciati, " Sulla correzione dovuta al raffreddamento nelle misure calorimetriche ". Bullettino mensile dell'Accademia Gioenia di Catania, 1892 (adunanza del 3 aprile).

peratura iniziale del calorimetro sia il più possibile vicina a quella dell'ambiente, e che il riscaldamento (o il raffreddamento del calorimetro) dovuto all'esperienza calorimetrica sia piccolo, ed esattamente misurato, e che lo stato finale sia raggiunto nel più breve tempo possibile. La misura esatta del riscaldamento dovuto all'operazione calorimetrica, e la correzione pel raffreddamento durante l'operazione stessa, sono la parte delicata e più difficile. A che giova determinare il peso dell'acqua del calorimetro (supposto questo peso 1 chilogrammo) colla precisione del centigrammi, cioè coll'errore di $\frac{1}{100,000}$ quando la misura del riscaldamento (per esempio di 1 o di 2 gradi) porta l'errore di $0^{0},01$ o di $0^{0},02$, e quando ancora più forte è l'errore per la cattiva correzione del raffreddamento ?

Chi, senza tener conto di tutte queste cause di errore, crede di potere esprimere il calore specifico di un corpo, o in generale, una determinata quantità di calore, con un numero espresso da quattro (o più) cifre significative, non fa che illudere se stesso.

Pavia. Laboratorio di Fisica dell'Università. Settembre 1894.

Ricerche sulla resina di thapsia commerciale;

di F. CANZONERI.

(*Giunta l'8 ottobre 1894*).

Nel 1883, dal Laboratorio di chimica della R. Università di Palermo, allora diretto dall'illustre Prof. Paternò, pubblicai un lavoro sui principii contenuti nella radice della *thapsia garganica* (ombrellifere), col titolo *Studii sulla resina di thapsia* [1], il quale se da una parte risponde al fatto che comunque si faccia l'estrazione della pianta, il residuo ha sempre un aspetto resinoso, dall'altra è difettoso, dacchè esiste in commercio un prodotto che porta lo stesso nome.

[1] Gazz. chim. ital. t. XIII, p. 514 e R. Accademia dei Lincei, t. VIII, serie 3ª (Transunto).

È su questo prodotto che ho eseguito le ricerche che vado a descrivere, collo scopo di confrontare i risultati con quelli precedentemente ottenuti e di colmare delle lacune che il primo lavoro presentava.

Le sostanze che allora ottenni dalla thapsia sono le seguenti:

1° Un nuovo acido bibasico, della serie ossalica, che chiamai *tapsico*, a cui spetta la formola $C_{16}H_{30}O_4$.

2° Dell'acido caprilico normale.

3° Una sostanza vescicatoria, in lamine splendenti fusibili ad 87°, poco solubile nelle soluzioni alcaline, solubile nell' etere, nell'alcool ecc.

Come sostanze secondarie, ho poi fatto menzione di una cera fusibile verso 90° e di sostanze resinose.

Alla sostanza fusibile ad 87° non potei assegnare alcuna formola, non permettendomi la piccola quantità di cui disponevo, uno studio completo della stessa.

Cosicchè, più che ad altro, le mie nuove ricerche sulla resina commerciale tendevano a riottenere questo principio, che io reputo il così detto *principio attivo* della thapsia.

Avevo iniziato questo lavoro fin dalle vacanze dello scorso anno, trovandomi a Palermo, a ciò incoraggiato dall' egregio Prof. Oliveri, incaricato della Direzione del Laboratorio chimico di quella Università, il quale non solo mise a mia disposizione il Laboratorio, ma con squesita gentilezza mi fornì ancora del materiale (500 gr. di resina), acquistandolo dalla fabbrica di Carlo Erba in Milano.

Occupato in altri lavori non potei, allora, che cominciare questo studio, che ho ora completato nel Laboratorio di questa R. Scuola Superiore.

La resina, che ci fu spedita in una scatola di latta saldata, si presenta come una sostanza nera della consistenza del catrame: possiede un odore forte e un'azione vescicatoria energica, che si estende ai suoi prodotti volatili alla temperatura ordinaria. Sulla sua origine e preparazione nulla posso dire, poichè non ho potuto avere notizie in proposito, quantunque mi sia diretto al signor Carlo Erba, il quale mi dichiarò trovarsi nella stessa condizione, ritirandola egli stesso da altra fabbrica.

Si dovrebbe supporre dal suo nome di battesimo che non contenesse altro che i principii della pianta, ma dai risultati delle mie ricerche questa supposizione è lontana dal trovare una conferma.

Checchè ne sia, i risultati ottenuti serviranno come contributo alla conoscenza dei *componenti la resina di thapsia commerciale.*

La resina, in esame si scioglie quasi completamente nell' etere, restando un piccolo residuo resinoso bruno; si scioglie pure nell'alcool, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio, nell'acido acetico, ecc. ecc.

Cominciai dal trattarla tutta con etere, come mezzo di purificazione. Il residuo dell' etere era infatti meno bruno, del colore e della consistenza del miele. Aggiunsi quindi nello stesso pallone, da cui avevo allontanato l'etere, circa 2 litri di soluzione di carbonato sodico, al 20 $^0/_0$, ed agitai fortemente. Già a freddo si sciolse una buona porzione della resina, colorandosi il liquido in giallo.

Il miscuglio, distillato in una correute di vapor d' acqua, fornì dapprima una piccola quantità di un olio scolorito, di un odore acutissimo, che trascurai, e in seguito un liquido oleoso, denso, di un bel colore azzurro e di un forte odore canforeo. Dovetti però sospendere la distillazione per l' eccessivo schiumeggiamento del liquido.

Le poche goccie dell'olio azzurro raccolte, che chiamerò *(A)*, furono conservate per le ulteriori ricerche. Il liquido alcalino bruno, ma trasparente, separato per decantazione dalla resina inalterata e neutralizzato con acido cloridrico, fornì un abbondante precipitato caseoso, giallo-bruno, dall' odore degli acidi butirrico, caprilico, e congeneri. Distillai questo miscuglio al vapor d'acqua, finchè passarono degli acidi oleosi (B), che furono conservati per riunirli agli altri provenienti dai successivi trattamenti della resina, montre nel pallone rimase a galleggiare un residuo completamente bruno, di aspetto resinoso (C), di cui mi occuperò in seguito.

Trattamento colla potassa alcoolica.

La resina rimanente, circa $^2/_3$ della primitiva, venne scaldata a ricadere in bagno di acqua salata, con KOH alcoolica al 30 $^0/_0$ (800 cc.).

Dopo 4 ore erasi completamente disciolta. Dal liquido fu allontanato l'alcool in eccesso, e il rimanente diluito con 2 volumi di acqua fu lasciato per 24 ore in riposo. In tal modo venne a galleggiare una sostanza pastosa (D), che raccolta sopra un filtro e asciugata restava sempre musillaginosa.

La soluzione alcalina rimanent fu estratta ripetute volte con etere: l'etere, fortemente colorato in verde bluastro, lavato e distillato lasciò un residuo verde, che non tardò a solidificarsi.

Ripigliato con alcool bollente, vi si sciolse completamente e pel raffreddamento abbandonò una sostanza in lamine splendenti, che raccolta sopra un filtro, lavata con alcool, quindi seccata nel vuoto e ricristallizzata dal cloroformio, si presentava perfettamente bianca, col punto di fusione a 145-146^0, e forniva la reazione dell' acido solforico e il cloroformio, caratteristica della *colesterina*.

Le acque madri alcooliche lasciarono depositare delle altre porzioni che ricristallizzate presentavano il punto di fusione 137-138^0 dell'*isoçolesterina.*

Le ultime acque madri alcooliche, riunite, furono poste in un pallone, private dall'alcool per distillazione e il residuo, dopo aver aggiunto dell'acqua, distillato in una corrente di vapore. Potei così ottenere ancora un poco dell'olio azzurro (A), che venne a galleggiare sull'acqua e che ho riunito alla prima porzione, ottenuta nel precedente trattamento con carbonato sodico.

Nel pallone dell' ultima distillazione, pel raffreddamento, si depositò un olio giallo-verdastro, mentre l'acqua si fece lattiginosa.

Estraendo nuovamente con poco etere ed evaporando il solvente, restò una massa densa pastosa, di color verde sporco, che accennava a solidificare e che lasciò infatti depositare una parte solida che fu riconosciuta per colesterina.

Quest'ultimo residuo, da cui non sono riuscito a separare direttamente nulla di definito, è, senza dubbio, un miscuglio delle sostanze che appresso descriverò, perchè estratte posteriormente dal residuo (C), con una resina solforata che rende difficilissima la separazione dei detti principii.

Ossidato con acido nitrico ($d = 1,40$) fornisce, oltre ad acido ossalico, un'abbondante quantità di un acido giallo, insolubile, decomponibile per la sola ebollizione con alcool acquoso, che al calore si decompone senza fondere e brucia emanando un forte odore di *aglio.*

Un'altra porzione fu trattata con KOH alcoolica dalla quale pare venga ulteriormente attaccata, dando origine a delle sostanze coi caratteri della resorcina e dell'idrochinone.

Trattato con acido cloridrico diluito cede a questo un alcaloide di un odore intenso di bianco spino, che viene precipitato dalla potassa in fiocchi giallastri, ma che non ho potuto studiare per la sua scarsa quantità.

La soluzione alcalina, proveniente dal trattamento con potassa alcoolica, dopo i ripetuti trattamenti con etere, neutralizzata con acido cloridrico, lasciò un 'abbondante precipitato semisolido, del solito odore caprilico, il quale separato per decantazione dalle acque madri, fu sottoposta alla distillazione col vapor d'acqua. Passò una discreta quantità di acidi liquidi che senza frazionare, ho riunito alla porzione (B) degli acidi volatili, ottenuti col primo trattamento.

Il residuo della distillazione che doveva contenere l'*acido tapsico*, era bruno e di aspetto resinoso. Raccolto su filtro vi si attaccava.

Ridisciolto nelle soluzioni alcaline di carbonato sodico e riprecipitato cogli acidi, non abbandonava la resina cho l'inquinava.

Sono riuscito ad ottenere il sale potassico dell'acido tapsico discretamente puro, evaporando la soluzione potassica quasi nera del miscuglio fino a secco e ripigliando il residuo con alcool assoluto, il quale trattiene solamente il detto sale, che separai per filtrazione dalla soluzione alcoolica e che mediante ripetuti lavaggi con alcool, ottenni discretamente bianco.

Asciugato tra carta e ricristallizzato dall' alcool acquoso fornì infatti l'acido tapsico, come una massa bianca leggera costituita da cristallini che fondevano esattamente a 123^0.

Questo l'andamento generale del lavoro.

Mi occuperò ora brevemente dei singoli prodotti indicati colle lettere A, B, C, D.

Esame dell'olio azzurro (A).

Le due porzioni riunite di quest'olio vennero separate dall'acqua per estrazione con etere, in cui è solubilissimo: il residuo (circa 4 grammi) seccato nel vuoto, sull'H_2SO_4, fu sottoposto alla distillazione frazionata. Ottenni così due porzioni principali, che con-

servavano il loro colore, cioè una parte che distillava verso 180°, e che ha i caratteri di un *terpene*, ed un' altra, più abbondante, che passò verso 270°. Quest' ultima non contiene azoto, è solubilissima nell'alcool e nell'etere, insolubile in acqua e nelle soluzioni acide ed alcaline, non riduce la soluzione di nitrato di argento ammoniacale. Bruciata con ossido di rame diede risultati che si avvicinano a quelli richiesti per la canfora $C_{10}H_{16}O$. Suppongo che si tratti di una canfora liquida del tipo di quelle che si estraggono dalla *camomilla*, dall'*essenza di geranio*, di *cajeput* ecc.

Nel palloncino della distillazione restò un piccolo residuo, che si apprese in cristalli; ripreso con alcool ed evaporato in parte il solvente, ottenni infatti dei cristallini bianchi che seccati fondevano ad 87! e presentavano tutti i caratteri della sostanza da me ottenuta nel primo lavoro.

Ma, come si vede, questa volta non sono stato più fortunato della prima, poichè la detta sostanza, intraveduta per caso, piuttosto che ottenuta, non mi permise nemmeno di potermi assicurare della sua identità.

Esame del complesso degli acidi volatili (B), insolubili, o poco solubili nell'acqua.

Raccolti per estrazione con etere e successiva distillazione del solvente e riuniti, si presentavano come un liquido spesso oleoso, di color giallo il quale, disseccato perfettamente, fu sottoposto alla distillazione frazionata. Dopo ripetute istillazioni, alternate colla separazione delle porzioni solide a 0°, ho potuto isolare le quattro porzioni seguenti:

I. Porzione bollente a 170-180° (liquida a 0°).
II. „ „ „ 184-186° (si rapprende in cristalli fusibili a 45°).
III. Porzione bollente a 188-208° (liquida).
IV. „ „ „ 235-240° (liquida a 0°).

Nella porzione II mi fu facile, dalla coincidenza del punto di ebollizione con quello di fusione, non che dal carattere dei sali, identificare l'*acido angelico*.

La porzione 170-180°, trattata con nitrato di argento ammoniacale, fornì un precipitato gelatinoso, che raccolto e ridisciolto in

acqua bollente, si presentò in larghe lamine splendenti, che imbrunivano all'aria.

Lo stato e la quantità del sale di argento, non mi permise di analizzarlo, ma io non dubito, avuto riguardo anche al punto di ebollizione e all'odore del liquido, che esso sia in massima parte costituito da *acido isovalerianico*, (p. di eb. 175^0).

Dalle altre due porzioni furono preparati i sali sodici e da questi i sali di piombo cho, disseccati e cristallizzati dall'alcool, si presentavano in laminette splendenti, fusibili rispettivamente: il primo (dalla porzione 188-208^0) a 75-78^0; il secondo (porzione 235-240^0) a 86-88^0. Mentre l'*acido capronico* bolle a 205^0 e il suo sale di piombo fonde a 75^0, e l'*acido caprilico* bolle a 236-237^0 e il suo sale di piombo fonde a 85^0.

Esame del residuo acido (C).

Questo residuo rimasto nel pallone nella distillazione col vapor d'acqua degli acidi precipitati dalla soluzione carbonato-sodica, avrebbe potuto contenere anch'esso dell'acido *tapsico*, ma viceversa era costituito da una resina nera da cui non mi fu possibile isolare alcun acido cristallizzato: ma prima di abbandonare questa sostanza mi venne in mente di ridiscioglierla in soluzione di carbonato sodico ed agitare la soluzione anzidetta, ridotta a piccolo volume, con etere.

Distillato il solvente rimase nel pallone un residuo oleoso, bruno-verdastro, dal quale, per mezzo dell'etere petrolico, sono riuscito separare: una resina bruna, insolubile, e un olio verde solubile in quel solvente di un forte odore di geranio, che non tardò a rapprendersi in una massa cristallina inquinata dall'olio, da cui fu separata per espressione tra carta.

Questa sostanza, ricristallizzata dall'alcool, si presenta in prismi perfettamente bianchi, o in lamine madreperlacee, insipidi o leggermente caustici, che fondono a 113-114^0.

È solubile nell'etere, nell'alcool e nell'etere petrolico, non che nelle soluzioni alcaline, *anche diluite*, non contiene azoto e non riduce i sali di argento ammoniacali.

L'olio verde denso, che potei riottenere estraendolo dalle carte,

non cristallizza, e possiede quell'odore piuttoposto grato che sopra ho notato e che ricorda la cumarina.

Rispetto ai solventi e alle soluzioni alcaline si comporta come la sostanza fusibile a 113-114°, ne differisce però pel comportamento verso la KOH e l'acido cloridrico concentrato, che lo decompongono parzialmente, dando origine ad un acido resinoso, mentre sono senza azione sulla sostanza solida. Quest'olio si scioglie inoltre nell'acido solforico concentrato, *colorandolo in rosso intenso.*

Il punto di fusione (113-114°) e la provenienza mi fecero credere dapprincipio che la sostanza cristallizzata fosse nient' altro che la *laserpitina*, isolata da Feldmann dal *laserpitium latifolium* [1], avuto riguardo che la *thapsia* e il *laserpitium*, non solo alla stessa famiglia, ma appartengono altresì alla stessa serie e alla stessa tribù *(Laserpizec*-Hooker).

Secondo Feldmann la laserpitina per l'azione della KOH alcoolica si scinde in acido angelico e una nuova sostanza cristallina, *laserol*, dall'odore di menta piperita. Ed io, se da una parte avevo rinvenuto l'acido angelico fra gli acidi della resina, non riusciva dall'altra a decomporre la sostanza con KOH alcoolica. Inoltre il comportamento verso gli alcali diluiti, in cui la laserpitina è insolubile e verso l'acido solforico, nel quale la laserpitina si scioglie colorandolo in rosso, me ne facevano dubitare.

Una combustione della sostanza confermò infatti i miei dubbii, dimostradomi trattarsi invece di un'altra sostanza.

Gr. 0,1678 di sostanza fornirono gr. 0,5005 di CO_2 e gr. 0,1598 di H_2O.

Da cui si calcola :

C	81,36 %
H	10,57 „

Questi numeri si accordano discretamente con quelli richiesti per l'*euforbione* ($C_{15}H_{24}O$) [1], per la quale si calcola :

C	81,82 %
H	11,04 „

L'euforbione fonde pure a 113-114° ed ha i caratteri della so-

[1] Ann. der ch. u. Pharm. t. **135**, p. 236.

stanza sopra citata, compresa la reazione caratteristica di fornire una soluzione bruna coll'acido solforico la quale assume una tinta violetta per l'aggiunta di una goccia di acido nitrico concentrato,

Collo stesso procedimento, la soluzione carbonato-sodica degli acidi, provenienti dalla saponificazione con KOH alcoolica e già spogliati dall'acido caprico, non mi diede eguali risultati, giacchè l'etere in questo caso mi estrasse un olio bruno, quasi tutto insolubile in etere del petrolio, che si colorava bensì in rosso con l'acido solforico concentrato, ma non conteneva che traccio di quell'olio verde di cui sopra, che probabilmente era stato distrutto dalla KOH alcoolica.

Un fatto degno di nota è questo: che la soluzione solforica di questo estratto, per aggiunta di acqua, forniva un abbondante precipitato rosso, mentre dal liquido emanava un forte odore di *menta piperita* (*laserol ?*)

Esame del residuo (D).

Esso proviene dalla filtrazione della soluzione potassica della resina, prima dell'estrazione eterea: speravo rinvenirvi la sostanza fusibile ad 87°, ma le mie speranze sono rimaste deluse.

Per successivi trattamenti con etere, acqua ed alcool, ho separato le seguenti tre porzioni:

I. Parte solubile io etere. (Quasi tutta colesterina).

II. Parte insolubile in etere e insolubile in acqua. (Cristallizzata dall'alcool bollente, ha i caratteri di una *cera* e fonde verso 90°).

III. Parte insolubile in etere e solubile in acqua. (Costituita da *sapone* ad acidi grassi superiori, e gomma).

Riepilogando: da 500 grammi di resina di thapsia commerciale, ho estratto:

1° Colesterine (circa 5 grammi).

2° Acidi isovalerianico, capronico e caprilico (20 gr. in complesso).

(1) Hesse, Ann. d. Ch. u. Pharm. t. **180**, p. 352; e t. **192**, p. 193.

3° Acido angelico.
4° Euforbione (circa un grammo).
5° Un terpene e una canfora, colorati in azzurro.
6° Un olio aromatico, giallo verdastro.
7° Una resina solforata.
8° Cera, gomma, sostanze grasse.
9° Acido tapsico (5 grammi).
10° Sostanza vescicatoria fusibile ad 87° (pochi centigrammi).

La presenza di queste sostanze nuove, come la colesterina, l'euforbione, gli olii azzurri, ecc., che non avevo, cioè, rinvenuto nel mio primo lavoro sulla pianta, non mi lasciano alcun dubbio che esse sieno state aggiunte alla *vera* resina di thapsia, e che la *resina di thapsia commerciale*, debba considerarsi come un preparato farmaceutico del tipo p. e. del *vescicatorio perpetuo di Janin*, di cui fa anche parte l'euforbio.

Prima di finire debbo aggiungere alcune considerazioni :

Nel 1883, ignorando il lavoro del Feldmann sulla laserpitina, non mi son pronunziato sulla probabile formola che sarebbe spettata alla sostanza fusibile ad 87°, quantunque ne avessi fatto una combustione, che allora non pubblicai, e che conduceva alla seguente composizione centesimale :

C	67,57
H	8,27

Alla laserpitina ($C_{14}H_{36}O_7$) corrisponde invece la seguente :

C	66,05
H	8,25

Numeri abbastanza discosti dai primi, per potere ammettere la identità fra queste due sostanze , la quale peraltro viene esclusa dai loro caratteri differentissimi. Non resta escluso però che possa esistere una certa relazione tra esse, sia per la stretta parentela

degl'individui botanici da cui provengono, sia per l'approssimazione relativa dei numeri che rappresentano le loro composizioni centesimali.

D'altra parte, per le stesse ragioni, non possiamo escludere una relazione fra questo gruppo di sostanze, quali sono: l'*atamantina*, ($C_{24}H_{30}O_7$) (1), la *peucedanina* ($C_{12}H_{12}O_3$) (2), e la *laserpitina* ($C_{24}H_{36}O_7$).

Tanto l'atamantina, quanto la peucedanina e la laserpitina, sono capaci di sdoppiarsi, per l'azione degli acidi e degli alcali, le prime due, rispettivamente, in acido valerianico ed angelico, ed in *oreoselina* ($C_{14}H_{12}O_4$), o la sua anidride *oreoselone* ($C_{14}H_{10}O_3$); mentre la laserpitina, secondo Feldmann (3), nelle stesse condizioni, fornisce acido angelico e *laserol* ($C_{14}H_{22}O_4$):

$$C_{24}H_{36}O_7 + H_2O = C_{14}H_{22}O_4 + 2C_5H_8O_2.$$

Ora, secondo le ricerche di Hlasiwetz e Weidel (4), alla peucedanina spetterebbe invece la formola: $C_{16}H_{16}O_4$, ed essa darebbe origine all'oreoselina per la seguente trasposizione, operata dall'acido cloridrico in soluzione alcoolica:

$$\underset{\text{(peucedanina)}}{C_{16}H_{16}O_4} + 2HCl = \underset{\text{(oreoselina)}}{O\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OCH_2-C\begin{array}{l}\nearrow O \\ \searrow H\end{array}\end{array}\right.} + 2ClCH_3$$

Ammettendo una trasformazione simile per la laserpitina, o una sostanza isomera, esistente nella radice di thapsia, avremmo:

$$\underset{\text{(laserpetina)}}{C_{24}H_{36}O_7}-2CH_2 = C_{22}H_{32}O_7$$

Cioè una nuova sostanza ($C_{22}H_{32}O_7$), analoga all'oreoselina, ma

(1) Schoedermann e Winkler, Ann. d. ch. u. ph. t. **51**, pag. 305.

(2) Doebersiner, Ermann e Wagner.

(3) L. c.

(4) Ann. der ch. n. ph. t. **194**, p. 67.

a nuclei idrobenzinici, che potrebbe esprimersi colla seguente formola di struttura:

$$O\left\langle\begin{array}{l} C_6H_9 \, . \, OH \\ C_6H_7 \, . \, OCH_2-C\left\langle\begin{array}{l}O\\H\end{array}\right. \end{array}\right.$$
$$O\diagdown C_6H_9 \, . \, OCH_2-C\left\langle\begin{array}{l}O\\H\end{array}\right.$$

e la cui anidride: " $C_{22}H_{30}O_6$ " corrisponderebbe alla sostanza fusibile ad 87°.

Per questa formola infatti si richiedono:

C	67,69 °/₀
H	7,71 "

mentre per la sostanza della thapsia si trovò, come sopra ho detto:

C	67,57 °/₀
H	8,27 "

Le rispettive anidridi della laserpitina e del laserol richiederebbero per cento:

C 68,90 H 8,13, la prima,

e

C 68,57 H 8,56, la seconda.

Ricorderò infine che nella cantaridina il cui potere vescicatorio è così noto, sembra accertata la presenza di un gruppo anidridico e di un nucleo idrobenzinico.

Bari. Laboratorio di chimica della R. Scuola Sup. di Commercio. Ott. 1894.

Azione dell'acetanilide sopra l'acetato mercurico; nota I di L. PESCI.

(*Giunta l'8 ottobre 1894*).

L'acetanilide reagendo coll'acetato mercurico, in diverse condizioni ed in variate proporzioni, genera diversi prodotti.

Per ora mi sono occupato del composto principale che si forma facendo reagire le sostanze indicate in seno all'acqua bollente, impiegandole in quantità equimolecolari.

Questo composto rappresenta l'acetato del diammonio complesso

$$\left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{(C}_6\text{H}_4) \quad \text{(C}_6\text{H}_4) \\ C_2H_3O\underset{H}{N}-Hg-\underset{H}{N}C_2H_3O \end{array}\right]''$$

che denomino *paramercuriodifenilendiacetilmercuriodiammonio.*

Idrato di paramercuriodifenilendiacetilmercuriodiammonio

$$Hg\begin{matrix} C_6H_4NHC_2H_3O \\ Hg \\ C_6H_4NHC_2H_3O \end{matrix}(OH)_2$$

L'acetato di questo diammonio stemperato nell'acqua e trattato con potassa caustica si trasforma in una sostanza bianca voluminosa, composta di piccolissimi mammelloni trasparenti, visibili al microscopio, poco solubili nell'acqua.

Questo prodotto ha reazione fortemente alcalina: esposto all'azione del calore si decompone senza fondere verso 270^0.

Analisi. Calcolato per cento Hg 56,98, C 27,35, H 2,56. Trovato Hg 57,34, C 27,05, H 2,71.

$$\textit{Acetato}\ Hg\begin{matrix} C_6H_4NHC_2H_3O \\ Hg \\ C_6H_4NHC_2H_3O \end{matrix}(C_2H_3O_2)_2$$

Si sciolsero in 300 gr. di acqua bollente gr. 13,5 di acetanilide, poi mantenendo la massa in ebollizione, si aggiunsero a piccole

prese gr. 32 di acetato mercurico; e si protrasse l'ebollizione fino a che una goccia del liquido addizionata di potassa caustica produceva un precipitato perfettamente bianco. Si filtrò e si abbandonò la massa a lento raffreddamento. L'acetato indicato si separò sotto forma di gruppi di laminette scolorite, brillanti che furono raccolte, lavate e se cate fra carta. La quantità di prodotto grezzo così ricavato corrispondeva circa alla metà del calcolato.

Questo composto si scioglie abbastanza bene nell'alcool bollente dal quale cristallizza in belle tavole rombiche splendenti, fusibili a 218-220°. Anche nell'alcool metilico e nell'acqua, bollenti, si scioglie in discreta quantità. È insolubile nel benzolo.

Analisi. Calcolato per cento Hg 50,89, C 30,53, H 2,80. Trovato Hg 50,48, C 30,52, H 2,81.

$$\textit{Cloruro}\ Hg \begin{matrix} C_6H_4NHC_2H_3O \\ Hg \\ C_6H_4NHC_2H_3O \end{matrix} (Cl)_2 + 2H_2O$$

Questo sale fu preparato in diverse maniere e cioè precipitando la soluzione alcoolica di acetato mediante soluzione parimenti alcoolica di cloruro di calcio; oppure aggiungendo all'idrato, stemperato nell'acqua, acido cloridrico diluito fino a reazione neutra; oppure trattando l'acetato finamente diviso e sospeso nell'acqua con una soluzione di cloruro di sodio.

È in forma di aghetti microscopici scoloriti, trasparenti, insolubili nell'acqua poco solubili nell'alcool bollente. La soluzione alcoolica satura a caldo deposita, per raffreddamento, aghi scoloriti commisti a materia polverosa, amorfa.

Il composto fonde a 256°.

Contiene due molecole d'acqua di cristallizzazione che perde a 110°.

Calcolato per cento H_2O 4,65. Trovato 4,46.

Il predotto così disseccato dimostrò contenere Hg per cento 54,54; il calcolato è 54,12.

Solfato.—Fu preparato neutralizzando con acido solforico l'idrato sospeso nell'acqua. È in masse raggiate composte di sottili aghi scoloriti. Dall'alcool bollente cristallizza in laminette splendenti.

Esposto all'azione del calore si decompone senza fondere.

Paramercurioacetanilide.

Trattando l'idrato di paramercuriodifenilendiacetilmercuriodiammonio con solfuro di sodio ed impiegando le sostanze in quantità proporzionali ai rispettivi pesi molecolari; il mercurio mercurioammonico ne viene tutto sottratto sotto forma di solfuro mercurico, e si produce la paramercurioacetanilide

$$Hg\begin{matrix} C_6H_4NHC_2H_3O \\ \quad Hg \\ C_6H_4NHC_2H_3O \end{matrix}(OH)_2+Na_2S=Hg(C_6H_4NHC_2H_3O)_2+2NaOH+HgS$$

La reazione ha parimenti luogo sostituendo al solfuro di sodio il solfidrato di bario, con questo vantaggio che questo reagente adoperato anche in eccesso non agisce sul mercurio inserito nel nucleo, od almeno vi agisce molto limitatamente; mentre così non accade per il solfuro di sodio il quale adoperato in quantità doppia di quella sopra indicata, toglie tutto il mercurio contenuto nel composto producendo solfuro di mercurio, idrossido di sodio ed acctanilide.

Gr. 20 di idrato di paramercuriodifenilendiacetilmercuriodiammonio, stemperati in un grande volume di acqua distillata, furono addizionati della quantità occorrente di solfitrato di bario. La massa fu scaldata per più ore sul bagnomaria, con che si formò una materia fioccosa nerastra che fu raccolta sopra filtro, lavata con acqua e seccata fra carta.

Questa sostanza, così seccata, fu ripetute volte trattata con alcool bollente il quale ne estrasse la paramercurioacetanilide che poi abbandonò per raffreddamento sotto forma di aghi setacei, scoloriti, sottilissimi, lunghi, flessibili.

Il prodotto fatto più volte cristallizzare dall' alcool fonde a 244-246°. È pochissimo solubile nell'alcool freddo, poco in quello bollente. Si comporta analogamente coll'alcool metilico. È insolubile, o quasi, nell'etere, benzolo, ligroino, cloroformio, acqua.

Seccato alla stufa alla temperatura di 100-115° ed analizzato, diede per cento Hg 42,99, C 41,05, H 3,64.

Per la formola $Hg(C_6H_4NHC_2H_3O)_2$ si calcola Hg 42,74, C 41,03, H 3,42.

Costituzione del paramercuriodifenilendiacetilmercuriodiammonio.

I composti organo-mercurici derivati dalle anilino finora studiati hanno dimostrato di contenere tutti il mercurio aromatico (inserito nel nucleo), in posizione *para*.

Era perciò ragionevole credere che anche nel diammonio studiato il mercurio aromatico occupasse quel posto : e per averne prova si tentò di preparare la paramercurioacetanilide facendo reagiro l'amalgama di sodio sopra la parabromacetanilide, ma la reazione non riuscì.

Si pensò allora di saponificare la mercuriacetanilide descritta nella speranza di ricavarne paramercurioanilina: e si riescì all'intento ottenendo così un prodotto già noto, contenente il mercurio in posizione ben determinata ([1]).

Gr. 5 di mercuriacetanilide furono per alcune ore scaldati a 100° in tubo chiuso insieme ad un eccesso di potassa alcoolica. La massa raffreddata conteneva in sospensione un prodotto ben cristallizzato in aghi splendenti, che fu raccolto, lavato con alcool, poi con acqua e seccato.

Questo prodotto era colorato di rossiccio. Lo si trattò a caldo con cloroformio nel quale si sciolse abbastanza bene separandosene poi per raffreddamento in forma di aghi leggermente colorati in roseo, fusibili a 173°, insolubili nell'acqua e nell'etere, pochissimo solubili nell'alcool e nel benzolo.

Analisi. Calcolato per $Hg(C_6H_4NH_2)_2$ per cento Hg 52,08, C 37,50, H 3,13. Trovato Hg 51,88, C 37,90, H 3,23.

Questi risultati corrispondono bene per la paramercurioanilina, e conducono alla conclusione che il mercurio aromatico nel diammonio complesso argomento di questa Nota occupa precisamente il posto *para*.

Parma. Laboratorio Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1894.

([1]) Gazz. chim. XXIII, pag. 533.

Sulle mercurio-acetanilidi;

nota di ANTONIO PICCININI.

(*Giunta l'8 ottobre 1894*).

Oppenheim e Pfaff (1) facendo agire l'ossido giallo di mercurio sopra l'acetanilide fusa, ottennero un prodotto cristallino fusibile a 215^0, avente la composizione

$$(C_2H_3ONC_6H_5)_2Hg .$$

Lo studio di questa sostanza era di qualche interesse, essendochè nella medesima il posto assegnato al mercurio è fuori del nucleo benzenico.

Tanto più questo studio interessava, in quanto L. Pesci (2) ha recentemente descritto un composto isomero al prodotto suaccennato, composto che contiene mercurio indubbiamente inserito nel nucleo, in posizione *para*. Oltre a ciò la mercurio-acetanilide di Oppenheim e Pfaff, rappresenta il primo e, fino ad ora, unico composto mercurio-aromatico contenente soltanto mercurio a funzione mercuriammonica, e si presta perciò assai bene per incominciare lo studio comparativo delle reazioni che possono servire a caratterizzare l'una e l'altra funzione del mercurio.

Ho preparato il prodotto di Oppenheim e Pfaff, seguendo il metodo da questi autori descritto e l'ho preparato anche per altra via operando nel modo seguente:

Ad una soluzione bollente di una grammi molecola di sublimato corrosivo e di due grammimolecole di acetanilide in 500 cc. di acqua, aggiunsi carbonato di sodio fino a reazione fortemente alcalina. Si ebbe effervescenza, si separò un poco di ossido di mercurio. Si filtrò. Il liquido limpido, per raffreddamento, depose la mercurioacetanilide ben cristallizzata in aghi splendenti.

Analisi. Calcolato per $(C_2H_3ONC_6H_5)_2Hg$.

Per cento	C 41,03	H 3,42	Hg 42,74
Trovato „ „	C 41,00	H 3,75	Hg 42,76

(1) Ber. VII, 624.

(2) Gazz. chim. XXIV, vol. II.

Il punto di fusione di questa sostanza, comunque preparata, è variabile assai, esso sta fra 202 e 215°. Il fenomeno dipende dal fatto che essa contiene sempre una proporzione più o meno grande di acetanilide, forse combinata, e la presenza dell'acetanilide è indispensabile nell'acqua od alcool acquoso che tengono sciolta la mercurioacetanilide; in caso diverso la sostanza vien decomposta. Soltanto l'alcool anidro può tenerla in soluzione senza decomposizione; una piccola quantità di acqua produce immediatamente ossido di mercurio ed acetanilide. Il suo comportamento di fronte ai reattivi caratteristici pei composti mercuriammonici [1], fu come era da prevedersi, simile a quello dei composti mercuriammonici stessi.

Coll'*iposolfito sodico* reagisce secondo la seguente equazione:

$$C_2H_3ON(C_6H_5)-Hg-N(C_6H_5)C_2H_3O + S_2Na_2O_3 + 2H_2O = HgS_2O_3 + 2NaOH + 2C_2H_3ONHC_6H_5.$$

Gr. 0,4973 di mercurio-acetanilide furono sospesi in acqua stillata addizionata di una piccola quantità di sciolto alcoolico di fenolftaleina e trattati a freddo con una soluzione al 20 % di iposolfito sodico puro. Dopo qualche tempo si neutralizzò la soda caustica resasi libera mediante acido ossalico normale, e si proseguì nella neutralizzazione sino a che la massa liquida abbandonata a sè per lungo tempo, più non accennò a cangiare il suo colore, lievemente roseo, in purpureo.

La quantità totale di acido ossalico normale impiegato, fu di cc. 2,12 corrispondenti a gr. 0,8480 di soda caustica. Riferendo il risultato a 100 parti si ha:

Trovato NaOH per cento 17,05 Calcolato 17,09

Compiuto il saggio volumetrico si raccolse la sostanza che nuotava nel liquido; si fece ricristallizzare dall'acqua bollente dalla

[1] L. Pesci, Gazz. chim. XIX, 509. — XX, 485 — E. Balestra, Gazz. chim. XXI, II, 294 — XXII, II, 557.

quale si separò io forma di lamine scolorite, splendenti, fusibili a 113° come l'acetanilide. Fu analizzata.

Gr. 0,1507 fornirono gr. 0,0924 di H_2O e gr. 0,3888 di CO_2. Quindi:

C per cento	70,58
H " "	6,81

Per l'acetanilide si calcola:

C per cento	71,11
H " "	6,67

L'azione dell'*joduro di potassio* sulla mercurio-acetanilide di Oppenheim e Pfaff doveva svolgersi secondo l'equazione:

$$(C_6H_4)(C_6H_4)\ C_2H_3ON{-}Hg{-}NC_2H_3O + 2KJ + 2H_2O = HgJ_2 + 2KOH + 2C_2H_3ONHC_6H_5$$

Si esperimentò l' andamento dolla reazione nel modo seguente: Gr. 0,7014 del composto, sospesi nell'acqua addizionata di soluzione di fenoftaleina, furono trattati con uno sciolto di joduro potassico neutro; si facilitò la reazione scaldando leggermente. S. saturava la potassa caustica man mano che producevasi, mediante acido ossalico in soluzione normale, colle stesse cure che si ebbero nell'esperimento coll' iposolfito di sodio. La quantità totale di soluzione di acido ossalico impiegata, fu di cc. 3, corrispondenti a gr. 0,168 di KOH. Quindi per cento:

trovato	calcolato
23,95	23,93

Anche in questo esperimento si raccolse una sostanza cristallizzata, che fu identificata per acetanilide del suo punto di fusione.

Il *bromuro d'ammonio* si comporta secondo l'equazione seguente:

$$C_2H_3O\dot{N}-Hg-\dot{N}C_2H_3O + 2NH_4Br = HgBr_2 + 2NH_3 + 2C_2H_3ONHC_6H_5$$

Gr. 0,5278 di sostanza, sospesi in acqua stillata, furono sottoposti all'azione del bromuro ammonico in soluzione acquosa a freddo, prolugando per parecchi giorni il contatto; si fece assorbire l'ammoniaca che si svolgeva nella reazione da un volume misurato di soluzione normale di acido ossalico, operando in un apparecchio analogo a quello descritto da L. Pesci ([1]).

La quantità di acido neutralizzato per opera dell'ammoniaca, fu fu pari a cc. 2,2, corrispondenti a NH_3 gr. 0,0373. Quindi per cento di sostanza:

NH_3 7,07

Per l'equazione esposta si calcola di ottenere per cento:

NH_3 7,26

Anche in questo caso si raccolse acetanilide che, opportunamente purificata, si identificò dal punto di fusione.

La *paramercuriacetanilide*,

$$Hg(C_6H_4 \cdot NHC_2H_3O)_2$$

C_2H_3ONH HNC_2H_3O

fonde tra 243-245^0; messa a contatto coll'joduro potassico e l'iposolfito di sodio, anche alla temperatura di 100^0 non reagisce, ed

([1]) L. Pesci, Gazz. chim. XIX, 519; XX, 488.

i liquidi mantengonsi perciò perfettamente neutri. Il bromuro di ammonio applicato nelle condizioni descritte per l'altra mercurio-acetanilide, si mostra pure indifferente. I fatti osservati dimostrano che effettivamente il composto di Oppenheim e Pfaff ha la costituzione da questi autori indicata e dimostrano pure quanto sia diverso il comportamento chimico del mercurio a funzione mercuriammonica da quello del mercurio inserito nel nucleo aromatico.

Parma. Laboratorio Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1894.

Ricerche sui composti organo-mercurici derivati dalle aniline;

nota di ANTONIO PICCININI

(*Giunta l'8 ottobre 1894*).

Nella mia nota sulle mercurioacetanilidi ho dimostrato che i reattivi generali dei composti mercuriammonici minerali, mantengono le loro proprietà rispetto al mercurio a funzione mercuriammonica, anche in quei composti organo-mercurici, mentre sono del tutto inattivi sul mercurio inserito nel nucleo (mercurio aromatico).

In seguito a questi risultati ho esperimentato l'azione degli indicati reattivi sopra i composti organomercurici derivati dalle aniline, i quali, come è noto, contengono il mercurio a doppia funzione, cioè a funzione aromatica e mercuriammonica; ciò ho fatto allo scopo di stabilire se anche in queste speciali condizioni, quei reattivi hanno il conosciuto comportamento, rispetto al mercurio mercuriammonico.

I risultati furono esattamente tali quali si prevedevano, operando coll'*iposolfito sodico*. Gli altri due reattivi *(joduro potassico, bromuro ammonico)* diedero luogo a reazioni complicate per il fatto che le mercurioaniline momentaneamente prodottesi, reagiscono coll'joduro o bromuro di mercurio prodotto nelle reazioni, generando composti mercurio-organici ad un solo nucleo beuzenico. Le esperienze furono eseguite sopra gli acetati dei diversi alcaloidi.

Acetato di paramercuriodifenilenmercuriodiammonio ed iposolfito di sodio.

Il sale alcaloideo ([1]) sospeso nell'acqua, fu versato in una soluzione bollente di iposolfito di sodio al 20 $^0/_0$. Si ottenne una massa limpida, la quale, stando a sè, depose piccoli cristalli microscopici. Il prodotto raccolto, lavato e seccato, fu fatto cristallizzare dal cloroformio, dal quale si separò in forma di aghetti microscopici fusibili a 173^0,5.

All'analisi si trovò:

Per cento	C 37,32	H 3,31	Hg 52,13

Questi risultati corrispondono bene alla composizione della *paramercuriounilina* ([2]) per la quale si calcola:

Per cento	C 37,50	H 3,13	Hg 52,08

La reazione ha evidentemente luogo secondo l'equazione seguente:

$$Hg(C_6H_4)_2(NH_2)_2Hg(C_2H_3O_2)_2 + Na_2S_2O_3 = Hg(C_6H_4NH_2)_2 + HgS_2O_3 + 2NaC_2H_3O_2.$$

Acetato di paramercuriodifenilenmercuriodiammonio e joduro di potassio.

L'acetato, stemperato nell'acqua, fu trattato con uno sciolto di joduro di potassio, scaldando verso 80^0. La materia insolubile assunse un leggero coloramento giallo. Essa fu raccolta, lavata ed asciugata. Trattata con alcool bollente si sciolse in parte separandosene poi per raffreddamento. Le prime porzioni di prodotto così

([1]) A. Piccinini e G. Ruspaggiari, Gazz. chim. XXII, II. 608.
([2]) L. Pesci, Gazz. chim. XXIII, II, 533.

dall'alcool estratte, erano amorfe e gialle. In appresso si ebbe una sostanza ben cristallizzata in laminette scolorite, che però dopo qualche tempo ingialliscono lievemente. Questa sostanza fondeva con scomposizione a 165°.

All'analisi si ebbe:

Per cento J 30,22.

Questi numeri corrispondono bene per la formula $JHgC_6H_4NH_2$, per la quale si calcola:

Per cento J 30,31.

Molto verosimilmente l'joduro di potassio reagendo sull'acetato alcaloideo ne toglie il mercurio mercuriammonico producendo joduro mercurico, acetato di potassio e paramercurioanilina:

$$\begin{matrix} & Hg & \\ H_2N-Hg-NH_2 & & \\ C_2H_3O_2 \quad C_2H_3O_2 & & \end{matrix} + 2KJ = \begin{matrix} Hg \\ H_2N \quad NH_2 \end{matrix} + HgJ_2 + 2KC_2H_3O_2 \; .$$

In appresso il joduro mercurico reagisce sulla mercurioanilina. generando il ioduro di paramercurioanilina:

$$\begin{matrix} Hg \\ H_2N \quad NH_2 \end{matrix} + HgJ_2 = 2 \begin{matrix} HgJ \\ H_2N \end{matrix}$$

Questa supposizione ha fondamento nelle ricerche sperimentali di Michaelis e Rabinerson i quali [1] facendo reagire sulla paramercuriodimetilanila $Hg(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$, i sali alcaloidi di mercurio, ottennero composti analoghi all'joduro suddetto.

[1] Michaelis e Rabinerson, Ber. 23, 2342.

Il joduro derivato della mercurioanilina $JHgC_6H_4NH_2$, differisce sensibilmente dal suo isomero joduro di paramercuriodifenilenmercuriodiammonio (1)

$$Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_4NH_2J \\ \diagdown C_6H_4NH_2J \end{matrix} Hg$$

Acetato di paramercuriodifenilenmercuriodiammonio

e bromuro d' ammonio.

Si operò similmente a quanto è stato detto per l'joduro di potassio. Il prodotto insolubile era perfettamente incoloro. Si raccolse o disseccatolo lo si fece cristallizzare dall' alcool, dal quale si separa in forma di laminette scolorite fusibili a 182° in un liquido bruno.

All'analisi si trovò :

Per cento Br 21,39

Per $BrHgC_6H_4NH_2$ si calcola :

Per cento Br 21,50

L'isomero di questo composto, il bromuro di paramercuriodifenilenmercuriodiammonio (2)

$$Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_4NH_2Br \\ \diagdown C_6H_4NH_2Br \end{matrix} Hg$$

è amorfo, leggermente giallo ed insolubile.

Il bromuro ammonico si comporta similmente all'joduro di potassio.

Analogamente a quanto è detto sopra, furono condotte le espe-

(1) L. Pesci, Gazz. chim. XXIII, I, 381.

(2) L. Pesci, Gazz. chim. 382.

rienze per gli acetati di altri alcaloidi consimili, le quali esperienze riassumo qui brevemente.

L'acetato di paramercuriodifenilendimetilmercuriodiammonio [1]

$$Hg\begin{array}{l}\diagup C_6H_4NHCH_3C_2H_3O_2 \\ \quad\;\; Hg \\ \diagdown C_6H_4NHCH_3C_2H_3O_2\end{array}$$

coll'*iposolfito di sodio* a freddo, diede un composto che cristallizzato dal benzolo si presentò in aghi scoloriti splendenti, fusibili a 178-179° come la paramercuriometilanilina [2]. Questo prodotto conteneva:

Per cento Hg 48,56

Per la paramercuriometilanilina si calcola:

Per cento Hg 48,48

Lo stesso acetato trattato coll'joduro di potassio diede un prodotto alterabilissimo che non si potè analizzare.

Col *bromuro d'ammonio*, operando alla temperatura ordinaria, si ottenne una sostanza solubile nell'alcool e nel benzolo, dai quali si deposita sempre colorata in giallo; si potè ottenere dall'alcool metilico cristallizzata in aghi scoloriti, fusibili parzialmente e con scomposizione a 164°.

All'analisi si ebbe:

Per cento C 21,92 H 2,11

risultati che corrispondono alla formola del bromuro di paramercuriometilanilina

$$BrHgC_6H_4NHCH_3$$

pel quale si calcola:

Per cento C 21,76 H 2,07

(1) L. Pesci, Gazz. chim. XXII, II, 33.
(2) L. Pesci, Gazz. chim. XXIII, II, 533.

L'isomero di questo composto, il bromuro di paramercuriodifenilendimetilmercuriodiammonio

$$Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_4NHCH_3Br \\ \\ \diagdown C_6H_4NHCH_3Br \end{matrix} \Big| \overline{\underline{\qquad}} Hg$$

è una polvere amorfa, gialla, insolubile nell'alcool, che fonde a 120°, cangiandosi in un liquido violetto (1).

L'acetato di paramercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio (2).

$$Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_3C_2H_3O_2 \\ Hg \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2C_2H_3O_2 \end{matrix}$$

trattato coll' *iposolfito sodico* in soluzione bollente, si trasformò in una massa fioccosa che raccolta e seccata si sciolse nel benzolo e se ne separò in appresso cristallizzata in prismetti incolori, efflorescenti, fusibili a 169°.

All'analisi diede :

Per cento H 4,59 C 43,63 Hg 45,55

Per la mercuriodimetilanilina, $Hg(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$ (fondente a 169°) si calcola (3) :

Per cento H 4,55 C 43,64 Hg 45,37

L'*joduro potassico* reagisce a 60°, sull'acetato suddetto rapidamente, e più lentamente a freddo. La massa che rimane indisciolta, trattata con benzolo vi si scioglie. La soluzione benzolica, raffreddata, depone abbondante quantità di laminette brillanti, argentine. Dal cloroformio il prodotto stesso cristallizza in aghetti; è alquanto solubile nell'alcool etilico e metilico. Fonde, dopo inazzurrimento e successiva scomposizione, a temperature variabili tra 174 e 195°

(1) L. Pesci, Gazz. chim. XXII, II, 34

(2) L. Pesci, Gazz. chim. XXIII, 522.

(3) Schenck e Michaelis, Ber. **21**, 1501.

a seconda della rapidità del riscaldamento. Questa sostanza diede all'analisi i seguenti risultati :

Per cento C 21,64 H 2,38 J 28,68

Per l'*joduro di paramercuriodimetilanilina* $JHgC_6H_4N(CH_3)_2$, si calcola :

Per cento C 21,48 H 2,21 J 28,41

Il *bromuro d'ammonio* reagisce coll'acetato suddetto in modo al tutto simile a quello descritto per il joduro. Il prodotto della reazione, cristallizzato dal benzolo, si presenta in pagliette incolore argentee fondenti a 195° dopo profonda scomposizione e colorazione azzurra. Esso dà all'analisi :

Per cento Br 19,00

mentre pel *bromuro* derivato dalla *mercuriodimetilanilina,* corrispondente alla formola $BrHgC_6H_4N(CH_3)_2$ si calcola :

Per cento Br 19,60

L' acetato di paramercuriodifenilendietilmercuriodiammonio [1]

$$Hg\begin{cases} C_6H_4NC_2H_5C_2H_3O_2 \\ \quad Hg \\ C_6H_4NC_2H_5C_2H_3O_2 \end{cases}$$

si comporta coi reattivi suddetti nel modo seguente :

Coll'*iposolfito sodico* in soluzione al 20 % e alla temperatura di 60°, si trasforma in una massa grigia, amorfa, che raccolta, lavata e seccata, si può far cristallizzare dal benzolo in laminette splendenti, fusibili a 166°, che analizzate diedero :

Per cento Hg 45,48

Per la *mercurioetilanilina* [2] si calcola :

Per cento Hg 45,45

(1) G. Ruspaggiari, Gazz. chim. XXIII, II, 545.
(2) G. Ruspaggiari, Gazz. chim. XXIII, II, 547.

Coll'*joduro di potassio* in eccesso, reagisce alla temperatura ordinaria tanto in soluzione acquosa che alcoolica. Il prodotto della reazione, insolubile nei due liquidi citati, si scioglie nell'etere bollente, il quale filtrato, abbandona per raffreddamento una sostanza cristallizzata in aghetti scoloriti fusibili a 137°.

All'analisi fornirono :

Per cento C 21,75 H 2,38 J 28,96

Per l'*joduro di paramercurioetilanilina*, $JHgC_6H_4NHC_2H_5$, si calcola :

Per cento C 21,48 H 2,24 J 28,41

Col *bromuro d'ammonio* si ottenne una sostanza che non è possibile sciogliere in alcun solvente, facilmente alterabile, gialla. Non si potè quindi analizzare.

L'acetato di paramercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio ([1])

$$Hg\begin{cases} C_6H_4N(C_2H_5)_2C_2H_3O_2 \\ \quad Hg_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2C_2H_2O_2 \end{cases}$$

si comporta nel modo seguente :

Coll'*iposolfito sodico* in soluzione al 20 %, reagisce già a freddo; prolungando il contatto per alcune ore, esso si trasforma in una massa amorfa, grigiastra. Il prodotto della reazione, lavato e seccato, si scioglie nel benzolo, da cui si separa poi cristallizzato in prismetti efflorescenti, fusibili a 160°.

All'analisi si ebbe :

Per cento C 48,41 H 5,85 Hg 40,04

Per la *paramercuriodietilanilina* ([2]) che fonde a 160°,6 (t. c.) si calcola :

Per cento C 48,38 H 5,65 Hg 40,32

([1]) A. Piccinini, Gazz. chim. XXIII, II, 535.
([2]) A. Piccinini, Gazz. chim. XXIII, II, 541.

Col *joduro di potassio*, reagisce pure a freddo per semplice contatto, durante alcune ore. Il prodotto della reazione è una massa insolubile nell'acqua ed incolora. Si scioglie nell' alcool, dal quale si separa cristallizzato in aghi lunghi e scoloriti. Fonde a 120°.

Analizzato diede :

Per cento C 25,76 H 3,12 J 26,97

Il *joduro di mercuriodietilanilina* $JHgC_6H_4N(C_2H_5)_2$, contiene :

Per cento C 25,26 H 2,95 J 26,74

Col *bromuro d' ammonio* la reazione si opera conformemente a quanto fu detto per il joduro di potassio. Il prodotto cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi filiformi, incolori, fusibili a 154°,5.

All'analisi dimostrò di contenere :

Per cento C 28,37 H 3,39 Br 18,48

Il *bromuro di paramercuriodietilanilina* $BrHgC_6H_4N(C_2H_5)_2$, contiene :

Per cento C 28,02 H 3,39 Br 18,69

Parma. Laboratorio Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1894.

Ricerche sulla paramercuriodietilanilina;

nota di PIO PIGORINI.

(*Giunta l'8 ottobre 1894*).

A. Michaelis e J. Rabinerson [1] facendo reagire l'acido cloridrico sopra la paramercuriodimetilanilina, operando in soluzione benzolica, ottennero dimetilanilina ed il composto

$$Hg\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

che essi chiamarono cloruro di mercuriodimetilanilina.

(1) Berichte XXIII, 2342.

Siccome però l'acido cloridrico esercita azione decomponente sulla nuova sostanza originandone cloruro mercurico e dimetilanilina, gli autori suddetti pensarono di tentare la reazione mescolando soluzioni alcooliche di mercuriodimetilanilina e cloruro mercurico e riuscirono pure per questa via ad ottenere l'indicato cloruro.

Essi descrissero poi il bromuro ed il joduro corrispondenti, ottenuti con processi analoghi, ma tentarono invano la produzione dell'acetato.

Allo scopo di conoscere prodotti che si incontreranno nel corso delle ricerche che si vanno facendo in questo Laboratorio, ho intrapreso lo studio delle sostanze che si possono generare da altre mercurioaniline mediante l'indicata reazione. E ciò ho fatto dopo averne ottenuto licenza dal Prof. Michaelis per mezzo del Direttore di questo Laboratorio.

Per le mie ricerche sono partito dalla paramercuriodietilanilina descritta da A. Piccinini [1] e preparata coi metodi da questo Autore indicati.

Ho trattato la paramercuriodietilanilina con cloruro mercurico sciolto in poco alcool, impiegando le sostanze reagenti in quantità equimolecolari e riscaldando in apparecchio a ricadere per circa 3 ore. Il composto nuovo che man mano si andò formando restò per la massima parte indisciolto. Lo raccolsi, asciugai e cristallizzai dal benzolo bollente dal quale si separò in forma di sottili aghi scoloriti. Fonde a 164°, è discretamente solubile nell'alcool freddo, meglio a caldo.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti :

I. gr. 0,2761 di sostanza diedero gr. 0,1671 di HgS.

II. gr. 0,3941 di sostanza dimostrarono di contenere gr. 0,037 di cloro (metodo di Volhard).

Queste cifre corrispondono bene per la formola

$$Hg\begin{cases}Cl\\ C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{cases}$$

	trovato	calcolato I.	calcolato II.
Hg per cento	52,15	52,17	—
Cl „ „	9,26	—	9,39

(1) Gazz. chimica XXIII, vol. II.

Fra la paramercuriodietilanilina ed il cloruro mercurico si ha quindi la reazione seguente :

$$Hg[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 + HgCl_2 = 2Hg\begin{cases} Cl \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 \end{cases}$$

Da questo cloruro ottenni l'ossido di mercuriodietilanilina, operando analogamente a quanto fecero Michaelis e Rabinerson (loco citato) per preparare l'ossido di mercurioanisile.

Alcuni grammi di prodotto furono sospesi in una soluzione di carbonato di sodio. Si scaldò, agitando sul b. m. fino a che fu cessato lo sviluppo di anidride carbonica. Si raccolse la materia fioccosa bianca sospesa nel liquido, si lavò e si asciugò fra carta emforetica. Questa materia trattata con alcool bollente vi si disciolse completamente e se ne separò poi, per raffreddamento, sotto forma di aghi scoloriti, splendenti. Possiede reazione fortemente alcalina, è insolubile o quasi nell'acqua, poco solubile nel benzolo. A 217^0 ingiallisce e fonde a 220^0.

All'analisi diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,4422 di sostanza fornirono gr. 0,5453 di CO_2 e gr. 0,1646 di H_2O.

II. gr. 0,4693 di sostanza fornirono gr. 0,3050 di HgS.

Questi numeri corrispondono bene per la formola dell'ossido di paramercuriodietilanilina

$$O\begin{cases} HgC_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ HgC_6H_4N(C_2H_5)_2 \end{cases}$$

	calcolato	trovato	
		I.	II.
C per cento	33,70	33,63	—
H " "	3,93	4,13	—
Hg " "	56,18	—	56,10

Dalle ricerche di A. Piccinini (1) risulta che l'iposolfito di sodio reagendo coi composti organo-mercurici derivati dalle aniline e

(1) Gazz. chim. XXIV, vol. II.

contenenti mercurio inserito nel nucleo e mercurio mercuriammonico, toglie quest'ultimo soltanto asportandolo sotto forma di iposolfito doppio di sodio e di mercurio.

L'ossido da me ottenuto avrebbe dovuto resistere all' azione di quel reattivo: ma le cose non andarono secondo le previsioni perchè nelle condizioni che descriverò si ingenerò paramercuriodietilauilina.

Una certa quantità di detto ossido fu trattata a freddo con soluzione concentrata di iposolfito sodico. Dopo un certo tempo si raccolse sopra filtro la materia polverosa sospesa nel liquido; si lavò, si disseccò e si estrasse mediante benzolo bollente. Per raffreddamento si separarono aghi scoloriti, trasparenti, i quali abbandonati all' aria, sfiorirono. Questo prodotto possedeva reazione neutra. Cristallizzato ripetutamente dal benzolo fuse a 161°. Si mostrò insolubile nell'alcool e nell'acqua.

All'analisi diede il risultato seguente:

Gr. 0,3378 di sostanza fornirono gr. 0,1569 di HgS.

Cioè per cento:

Hg 40,04

La paramercuriodietilanilina fonde a 160° e contiene:

40,32 per cento di Hg

La produzione della paramercuriodietilanilina in queste condizioni costituisce un fatto imprevedibile data la resistenza che il mercurio inserito nel nucleo offre ai reattivi.

Mi occupo tuttora di questo argomento.

Parma. Laboratorio Chimico Farmaceutico della R. Università. Luglio 1894.

Azione della idrossilamina sulla anidrde ftalica;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 10 settembre 1894*).

Lach ([1]) trattando a leggiero calore ed in soluzione alcoolioa la più concentrata possibile, la anidride ftalica con idrossilammina (cloridrato più carbonato sodico) ottenne, dopo acidificazione, allontanamento dell'alcool ed estrazione con etere, un prodotto cristallizzato, fondente a 230^0 che riconobbe identico alla ftalilidrossilamina di Cohn ([2]). Operando a freddo ed in soluzione più diluita non vide formarsi alcuna sostanza azotata. Come annunciai nella mia nota sull'azione della idrossilamina sull' anidride canforica ([3]) ripetei, modificandone le condizioni, la esperienza di Lach, coi seguenti risultati.

Ad una soluzione satura e fredda di gr. 31,5 di cloridrato di idrossilamina nell' alcool concentrato, aggiunsi una soluzione pure concentrata di etilato sodico contenente gr. 10 di sodio. Separai alla pompa il cloruro sodico precipitatosi e al liquido aggiunsi gr. 29,5 di anidride ftalica finamente polverizzata. Avvenne immediatamente una reazione palesata da un notevole sviluppo di calore e dallo sciogliersi della anidride, dopo pochi minuti il liquido si intorbidì di nuovo e si incominciò a separare lentamente una sostanza cristallina. Dopo ventiquattr' ore, quando cioè non parve che l'abbondante deposito cristallino aumentasse di più, si filtrò, si lavò con alcool, e le acque madri concentrate fortemente a bagno maria vennero lasciate in riposo.

Il precipitato ridotto in polvere e disseccato all'aria diede all'analisi i seguenti numeri che conducono alla formula dello ftalilidrossamato di idrossilammonio.

Infatti :

I. Da gr. 0,3868 di sostanza risultarono gr. 0,1718 di acqua e gr. 0,6360 di anidride carbonica.

([1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 1780.
([2]) Liebig's Ann. **205**, 295.
([3]) Gazz. ital. XXIV, II, pag. 336.

II. Da gr. 0,3842 di sostanza risultarono gr. 0,1713 di acqua e gr. 0,6384 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2945 di sostanza si svilupparono cmc. 35,5 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 737,9 mm.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_8H_{10}N_2O_5$
	I.	II.	
C	44,84	45,32	44,86
H	4,93	4,95	4,67
N	—	13,32	13,08

La reazione tra la idrossilamina e l'anidride ftalica avviene quindi principalmente secondo la equazione:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O + 2NH_3O = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO.NH_2O\\COONH_4O\end{matrix}\right.$$

ed è paragonabile a quella che ha luogo coll'ammoniaca. Le proporzioni dei reattivi da me adoperate corrispondono a quelle richieste dalla equazione soprascritta, però con un leggiero eccesso di cloridrato di idrossilamina; la teoria infatti avrebbe richiesto per 29,6 grammi di anidride, 27,8 di cloridrato e 9,2 di sodio. Il rendimento fu di 23 grammi circa.

Lo ftalilidrossamato di idrossilammonio

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO.NHOH\\COONH_3OH\end{matrix}\right. \quad \text{ovvero} \quad C_6H_4\left<\begin{matrix}C\left<\begin{matrix}OH\\NOH\end{matrix}\right.\\COOONH_3OH\end{matrix}\right.$$

è un sale ben cristallizzato, incoloro, facilmente solubile nell'acqua, poco nell'alcool. Le soluzioni acquosa ed alcoolica che preparate a freddo sono incolore, fatte bollire si alterano assumendo una tinta gialla che passa al rosso ranciato per aggiunta di carbonato sodico. È probabile si formi in queste condizioni della ftalilidrossilamina i cui sali alcalini sono appunto rossi, tanto più che una porzione della sostanza cristallizzata dall'alcool è di color giallo, diede all'analisi una quantità di carbonio superiore a quella ri-

chiesta dalla teoria, la quantità di azoto rimanendo presso a poco la stessa. Ciò indicherebbe la presenza come impurità di un po' del sale di ammonio, o di idrossilammonio, della ftalilidrossilamina.

Le soluzioni del sale danno col cloruro ferrico la colorazione rosso violetta caratteristica degli acidi monoidrossamici, riducono energicamente il liquido del Fehling. Addizionate di acido cloridrico a freddo lasciano poco a poco depositare (conforme alle osservazioni di Cohn sul sale potassico dello stesso acido) cristalli aghiformi di ftalilidrossilamina; se invece si tratta con acido cloridrico sottoponendo il liquido ad un riscaldamento sufficientemente prolungato, non si ottiene più per raffreddamento che dell'acido ftalico. Il sale rosso sottoposto all'azione del calore si arrossa verso i 100°, ed a 122-123° fonde in un liquido rosso che si decompone vivamente con sviluppo di gaz per poi nuovamente solidificare e rifondere verso i 190°. Una certa quantità del sale tenuta per qualche tempo alla temperatura di 130-135° lascia una massa dura, colorata in giallo, che fu triturata con acqua nella quale è poco solubile, addizionata di poche goccie di acido cloridrico, sino a scomparsa del colore, quindi cristallizzata dall'alcool. Si ottenne così una sostanza avente tutti i caratteri della ftalilidrossilamina. La decomposizione dello ftalilidrossamato di idrossilammonio per opera del calore avviene adunque secondo la equazione:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\Big\langle\begin{matrix} \overset{}{=}NOH \\ OH \end{matrix} \\ COONH_3OH \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(=NOH) \\ CO \end{matrix}\right\rangle O + NH_2OH + H_2O$$

Le acque madri alcooliche dalle quali s'era separato il sale descritto, vennero, come fu già avvertito, concentrate e lasciate in riposo per parecchi giorni; si depositarono due sostanze diverse, l'una bianca in minutissimi cristalli aghiformi, l'altra in cristalli molto più grossi, duri, trasparenti, di colore gialliccio.

Delle due sostanze disseccate e sottoposte quindi a separazione meccanica, la prima non contenente azoto, di aspetto polveroso fu riconosciuta per ftalato monosodico, l'altra fu lavata rapidamente sopra un filtro, alla pompa, per liberarla dallo ftalato aderente solubilissimo nell'acqua, asciugata all'aria e quindi analizzata.

Da gr. 0,2818 di sostanza risultarono gr. 0,1302 d'acqua e gr. 0,4942 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2622 di sostanza si svilupparono cmc. 32 di azoto alla temperatura di 20 ed alla pressione ridotta a zero di 733,7 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}N_2O_4$
C	47,38	48,48
H	5,13	5,05
N	13,68	14,14

I numeri ottenuti si avvicinano molto a quelli richiesti dallo ftalilidressamato di ammonio.

Questo sale è molto solubile nell' acqua, pochissimo nell'alcool, le sue soluzioni danno col cloruro ferrico la solita reazione degli acidi monoidrossamici, col cloruro di platino un precipitato abbondante di cloroplatinato di ammonio (lo ftalilidrossamato di idrossilammonio dianzi descritto non dà con questo reattivo alcun precipitato), riduce il liquido di Fehling debolmente, solo in presenza di molta soda, o potassa, ed in condizioni che non è sempre dato colpire. Il potere riduttore in questo caso è dovuto, o a traccie di idrossilammina che si mettano in libertà dall'acido sotto l'azione dell' alcali in eccesso, o più probabilmente dalla presenza come impurità di pochissimo sale di idrossilammonio.

In causa della piccola quantità di sale a mia disposizione non ho potuto pensare a purificarlo; secco fonde da 158-159° in un liquido rosso, che si decompone con sviluppo di gaz, solidifica di nuovo in una massa ranciata che si decolora coll' innalzarsi della temperatura per rifondere verso i 225°, temperatura molto vicina a quella di fusione della ftalilidrossilammina 230°. Benchè il materiale insufficiente non mi abbia permesso di verificare che il prodotto così ottenuto sia proprio la ftalilidrossilamina, è certo che la decomposizione del sale di ammonio per opera del calore si deve rappresentare con equazione analoga a quella data pel sale di idrossilammonio, cioè :

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}NOH\\OH\end{array}\right.\\COONH_4\end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CNOH\\CO\end{array}\right\rangle O + NH_3 + H_2O$$

Come del resto era da prevedere, la reazione tra l'anidride ftalica

e la idrossilamina procede in modo analogo anche in presenza di un eccesso di etilato sodico, nelle condizioni cioè in cui fu studiata l'azione sulla anidride canforica (l. c.),

Infatti, se ad una soluzione alcoolica concentrata di gr. 7,5 di cloridrato di idrossilammina addizionata di gr. 5 di sodio pure in soluzione alcoolica, e liberata per filtrazione dal cloruro di sodio precipitatosi, si aggiungono gr. 15 di anidride ftalica in polvere, questa si discioglie ed immediatamente si precipita in quantità considerevole (12 grammi circa) una sostanza bianca, cristallina, che fu raccolta, lavata con alcool, disseccata su acido solforico ed analizzata tal quale.

Gr. 0,58,30 di sostanza lasciarono gr. 0,1968 di solfato di sodio.

Gr. 0,3989 di sostanza diedero cmc. 21,5 di azoto alla temperatura di 18⁰ ed alla pressione ridotta a zero di 737,7 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_6N_4Na$
Na	10,94	11,33
N	6,09	6,90

Questi numeri si avvicinano abbastanza a quelli richiesti dalla formula $C_6H_4\begin{cases}CONH_2O\\COONa\end{cases}$ per non lasciare alcun dubbio sulla identità della sostanza analizzata, tanto più rammentando che essa non fu sottoposta a purificazione alcuna.

Dalle acque madri alcooliche concentrate si depositò ancora del sale sopradescritto, ma mescolato a ftalato acido di sodio. La reazione avviene quindi secondo la equazione :

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + NH_3O + NaOH = C_6H_4\begin{cases}CONH_2O\\COONa\end{cases} + H_2O$$

e le proporzioni dei reattivi da essa richieste sarebbero state gr. 14,8 di anidride, 6,9 di cloridrato, 4,6 di sodio, si impiegò quindi in pratica un piccolo eccesso di idrossilamina.

Lo ftalilidrossamato sodico è solubilissimo nell'acqua, riscaldato si decompone rapidamente con una specie di deflagrazione, le sue

soluzioni danno col percloruro di ferro la solita reazione rosso violetta.

Risulta da queste esperienze, da un lato che il metodo più conveniente e più diretto per ottenere i sali dell'acido ftalilidrossamico è partire dalla anidride ftalica, anzinchè dal cloruro di ftalile, come fece Cobn; dall'altro che il modo di comportarsi dell'anidride ftalica colla idrossilamina è del tutto diverso da quello dell'anidride canforica. Non ho infatti potuto constatare colla prima, traccia di un sale sodico complesso, analogo a quello ottenuto colla seconda (loco citato).

Ho intenzione di proseguire queste ricerche su altre anidridi.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Ottobre 1894.

Sul carbonato acido di tallio;

di G. GIORGIS.

(*Giunta il 10 ottobre 1894*).

Lamy e Des Cloizeaux in una loro Memoria [1] riflettente lo studio chimico, ottico e cristallografico dei sali di tallio, che essi preparano abbandonando all' azione dell' acido carbonico dell' aria una soluzione di ossido talloso, soggiungono :

" Nous ajouterons au point de vue chimique, qu'en faisant passer " longtempes à froid comme à chaud, un courant d' anidride car- " bonique dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, " et laissant ensuite évaporer spontanément les dissolutions il ne " nous à pas été possible de produire de sesquioxide ou de bicar- " bonate ".

Questa asserzione è confermata dal Werther [2] il quale, non negando che il carbonato acido possa formarsi in soluzione, dice di mai averlo potuto separare; inquantochè una soluzione di ossido

(1) Lamy et Des Cloizeaux, " Études chimiques, optiques et cristallographiques sur les sels de thallium ". Ann. de Chim. et de Phys. XVII [4], pag. 310.

(2) G. Werther, " Thallium sulat, thallium carbonat ", ecc. ecc. Journ. f. Prakt. Chem. XCII, 132.

talloso, soprasatura di anidride carbonica col lento evaporamento o colla precipitazione con alcole dà sempre cristalli aciculari o tabulari di carbonato neutro.

Carstanjen (1) invece asserisce che l'ossido talloso è precipitato da una soluzione soprasatura di acido carbonico mediante l'alcole in aghi cristallini facilmente solubili nell'acqua, la cui composizione sarebbe

$$Tl^2C^2O^5(Tl^2O\ .\ 2CO^2).$$

S. M. Iörgensen (2) finalmente ammette l'esistenza del carbonato acido di tallio e gli attribuisce la composizione della formola seguente :

$$Tl^4C^3O^8 + H^2O(2Tl^2O\ .\ 3CO^2\ .\ H^2O).$$

Parve a me che Lamy e Des Cloizeaux nel loro tentativo di preparazione del carbonato acido di tallio non si erano messi in condizioni favorevoli alla sua formazione, anzitutto perchè avendo presa una soluzione satura di ossido talloso, troppo facilmente poteva separarsi per azione dell' anidride carbonica, del carbonato neutro che ha una solubilità relativamente piccola alla temperatura ordinaria [4,15 $^0/_0$ a 15^0 (Crookes) —5,25 $^0/_0$ a 18^0 (Lamy)].

È vero che gli autori hanno operato anche a caldo, ed allora la solubilità del carbonato neutro aumenta considerevolmente [12,85 $^0/_0$ a 62^0 (Lamy)—22,4 $^0/_0$ a 100^0 (Lamy)]; ma bisogna in tal caso tener conto dell' azione del calore, che è tutt' altro che favorevole alla formazione del carbonato acido.

D'altra parte poi anche il Carstanjen ed il Iörgenscn, pur ammettendone l'esistenza, sono però discordi sulla composizione non solo, ma mentre il primo lo dice anidro, il secondo no. Volli pertanto tentarne anch' io la preparazione; fin da principio però lasciai da parte il metodo proposto dal Carstanjen nella tema che l' azione disidratante dell' alcole potesse manifestarsi in qualche modo sul composto formatosi.

(1) Carstanjeo, Thallium carbonat und thallium bicarbonat „ ecc. Journ. f. Prakt. Chem. CII, 65.

(2) Gmelin-Kraut, Handbuch der Anorganischen Chemie. Band. III, 173.

Mi servii invece del metodo accennato dal Lamy e Des Cloizeaux, modificandolo a seconda delle osservazioni surriferite, ossia impiegando delle soluzioni relativamente poco sature.

Io partii da 20 grammi di un miscuglio di ossido talloso ed ossido tallico che misi in digestione nell' acqua scaldando all'ebullizione. Filtravo, e la parte indisciolta raccolta sul filtro ed essiccata la portavo al rosso in un crogiuolo di ferro, ciò allo scopo di favorire la formazione di ossido talloso; inquantochè si sa che il perossido di tallio al rosso dà ossido talloso.

Polverizzavo il tutto finamente e trattavo di nuovo con acqua all'ebullizione, rifiltravo unendo il filtrato al primo ottenuto.

Ripetevo questo trattamento diverse volte e la soluzione così avuta evaporavo alcun poco a bagno maria, e poi la sottoponevo all'azione dell'anidride carbonica in una capsula d'argento.

Mi parve poi essenziale il mantenere la soluzione continuamente satura di anidride carbonica non solo, ma anche in un' atmosfera dello stesso gaz, parendomi tali condizioni molto favorevoli alla formazione del carbonato acido.

A tale scopo ponevo la capsula contenente la soluzione sotto una campana di vetro ad acido solforico e vi facevo gorgogliare una corrente d'anidride carbonica, che, sia all'entrata che all'uscita della campana, era obbligata ad attraversare dell' acido solforico bollito; per cui la campana non poteva avere comunicazione coll'aria esterna.

Continuai così a far passare lentamente la corrente di anidride carbonica, finchè mi avvidi che la concentrazione della soluzione era tale che accennava a cristallizzare.

Ritrassi allora il tubo da cui arrivava l'anidride carbonica finchè non pescava più nel liquido, per non disturbare la cristallizzazione, non interrompendo però la corrente.

Ottenni in questo modo dei cristalli aghiformi che raccolsi su un filtro e potei analizzare.

La preparazione era cominciata verso il principio di gennaio e non era finita che verso la metà di marzo.

Nel prodotto raccolto determinai anzitutto il tallio a solfato, trattandone una certa quantità con acido solforico diluito, tirando a secco ed eliminando l'acido solforico, prima direttamente e poi coll'aiuto del carbonato ammonico.

Determinai poi l'acido carbonico per perdita di peso coll' apparecchio descritto da Fresenius [1] avendo cura per eccesso di precauzione di unire al tubo da cui si sviluppava la CO^2 un tubo a cloruro di calcio preventivamente pesato e che ripesavo dopo, onde eliminare il dubbio delle possibili perdite di peso, per non essere l'anidride carbonica ben secca.

Ecco ora i risultati ottenuti :

Gr. 0,6789 di sostanza diedero gr. 0,6420 di solfato di tallio ossia gr. 0,5501 di Tl^2O.

Gr. 0,6690 di sostanza trattati con acido solforico perdettero di peso per CO^2 eliminata gr. 0,1116.

Per cui si ha per cento :

	trovato	calcolato per $TlHCO^3$
Tl^2O	79,50	79,96
CO^2	16,69	16,63
H^2O per differenza	3,81	3,41
	100,00	100,00

Non avendo potuto per mancanza di prodotto determinare l'acqua, che avevo però constatata qualitativamente, mi accinsi ad un'altra preparazione, tanto più che essendo il percentuale di essa molto piccolo, era necessario operare su una quantità di sostanza piuttosto rilevante.

Ripetei la preparazione nel modo sovraindicato. Questa volta, quando incominciò la cristallizzazione, si formarono sul fondo della capsula in seno al liquido due grossi cristalli; ma sfortunatamente qualche giorno d.po la campana fu invasa dal sole per qualche ora; per cui essendo aumentata l'evaporazione venne affrettata la cristallizzazione; cosicchè dovetti raccogliere il prodotto dopo poche ore.

Di questo i due cristalli grossi sopraccennati stavano sempre in seno al poco liquido rimasto, separati dall'altra parte del prodotto che erasi invece deposto alla periferia e di cui una parte anche

[1] R. Fresenius, " Traité d'analyse chimique quantitative ", pag. 361. Paris 1867.

era fuori del liquido; onde credetti bene di raccoglierli separatamente.

Su di essi feci una determinazione di anidride carbonica col seguente risultato:

Gr. 0,8895 di sostanza trattati con acido solforico perdettero di peso per CO^2 eliminata gr. 0,1393.

Ossia per 100:

	trovato	calcolato per $TlHCO^3$
CO^2	16,59	16,63

Mi trovavo dunque in presenza dello stesso prodotto analizzato precedentemente; ma quando volli determinare il tallio nell' altra porzione raccolta separatamente, e che, come dissi sopra, si era deposta verso i bordi del liquido, ecco i risultati che ebbi:

Gr. 1,0898 di sostanza diedero gr. 1,0758 di solfato di tallio ossia gr. 0,90476 di Tl^2O.

Per cui si ha per 100:

	trovato	calcolato per $TlHCO^3$
Tl^2O	83,02	79,96

Si trattava adunque di un miscuglio, oppure il composte aveva perduto anidride carbonica e forse acqua (aumentando così il percentuale in tallio) per azione forse del calor solare; ciò che non era avvenuto pei grossi cristalli separatisi prima e che erano rimasti in seno al liquido.

A queste conclusioni mi condusse l' osservazione della composizione centesimale del carbonato neutro, dell' acido corrispondente alla formola

$$TlHCO^3(Tl^2O \,.\, 2CO^2 \,.\, H^2O)$$

e di quello di Iörgensen (1), nonchè degli altri che possibilmente si possono formare.

(1) $Tl^2CO^3(Tl^2O \,.\, CO^2)$

Tl^2O	90,58
CO^2	9,42
	100,00

Per confermare meglio la cosa, tentai di determinare l'anidride carbonica nella sostanza che mi rimaneva, ma per cause accidentali la determinazione non potè essere finita.

Per la terza volta ripetei la preparazione sempre colle stesse precauzioni, la temperatura si era però notevolmente alzata; inquantochè si era arrivati al mese di maggio ed ottenni perciò il prodotto cristallizzato molto più presto, cioè in una quindicina di giorni, mentre la prima volta vi avevo impiegati due mesi.

Le analisi fatte su due porzioni (raccolte separatamente coi soliti criteri) difatti mi resero manifesto che mi trovavo in presenza di miscugli, per cui credo inutile qui riportarle; giova però notare che il percentuale dell' anidride carbonica si mantenne sempre di molto superiore a quello del carbonato neutro.

Io sono pertanto convinto che influisca assai sulla formazione del carbonato o dei carbonati acidi, se sono in più, la lenta concentrazione della soluzione, ciò che si ottiene molto meglio nella stagione invernale.

Concludendo mi pare provato:

1° Che il tallio può dare almeno un carbonato acido; inquantochè il percentuale della CO^2 è stato sempre di gran lunga superiore a quello del carbonato neutro che è uguale a 9,42.

2° Il carbonato acido da me ottenuto nella prima preparazione, e che si riprodusse in parte nella seconda, è quello della formula

$$TlHCO^3(Tl^2O . 2CO^2 . H^2O)$$

che corrisponde a quello di Carstanjen quando ad esso si aggiunga una molecola d'acqua.

Roma. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

$TlHCO^3(Tl^2O . 2CO^2 . H^2O)$	
Tl^2O	79,96
CO^2	16,68
H^2O	3,41
	100,00

$Tl^4C^3O^8 + H^2O(2Tl^2 . O . 3CO^2 . H^2O)$ Iörgensen	
Tl^2O	84,91
CO^2	12,25
H^2O	1,84
	100,00

Azione del permanganato potassico e dell'acido jodidrico e fosforo rosso sulla rottlerina;

nota di PIETRO BARTOLOTTI.

(*Giunta il 27 ottobre 1894*).

In una mia precedente nota (¹), in cui ho esposto il risultato di alcune ricerche sulla kamála e sul suo interessante principio cristallino, la rottlerina, ho notato come questa sostanza reagisca facilmente col cloruro di benzoile e colla fenilidrazina, ed ho descritto i processi di preparazione del derivato dibenzoilico e dell'idrazone. Ho già in quella occasione anche notato, che ammettendo la formula $C_{11}H_{10}O_3$ (senza escludere del resto che la Rottlerina possa avere una grandezza molecolare maggiore) per il derivato diacetilico, per il derivato dibenzoilico e per l'idrazone della rottlerina la funzione dell' ossigeno nella molecola di questa sostanza avrebbe potuto considerarsi come determinata. Infatti due atomi di ossigeno essendo idrossilici, il terzo, per il colore e per le proprietà della rottlerina, potrebbe ammettersi come chetonico. In seguito ho sperimentato l'azione del permanganato potassico e dell'acido jodidrico e fosforo rosso su questo principio cristallino della kamála, e ne dò ora i risultati ottenuti.

I. *Azione del permanganato potassico.*

La rottlerina viene ossidata facilmente dal permanganato potassico, abbastanza energicamente dall'acido nitrico caldo, difficilmente dall'acido cromico.

L'ossidazione con permanganato potassico fu eseguita a freddo e in soluzione alcalina. In gr. 3 di rottlerina, disciolta in cc. 600 di acqua distillata, resa leggermente alcalina con potassa caustica, furono fatti cadere lentamente per mezzo di un sifone gr. 12 di permanganato potassico, disciolti in 1200 cc. di acqua. Durante l'ossidazione si sente odore di aldeide benzoica. Il liquido fu filtrato e furono lavati con acqua calda i residui manganici, quindi il fil-

(¹) Rend. Acc. Lincei 1893, vol. II, p. 571. — Gazz. chim. It. 1894, p. 1.

trato fu acidificato con acido solforico, e sottoposto alla distillazione a vapore. Il distillato, di forte reazione acida, fu neutralizzato con soda, poi concentrato a piccolissimo volume. Acidificato il liquido si ebbe un precipitato bianco voluminoso, che fu estratto con etere, e il residuo cristallino, ottenuto dalla evaporazione del solvente, fu cristallizzato dagli eteri di petrolio. I cristalli incolori ottenuti fondono a 120–121°; l'analisi ha dimostrato che questo corpo non è altro che acido benzoico, del quale ha l'aspetto e le proprietà.

Gr. 0,2575 di sostanza, seccata nel vuoto in presenza di acido solforico, diedero gr. 0,6519 di CO_2 e gr. 0,1200 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_6O_2$
C	69,04	68,85
H	5,17	4,92

Nel residuo della distillazione a vapore rimane disciolta una notevole quantità di acido ossalico. Da gr. 3 di rottlerina si ottennero gr. 0,75 di acido benzoico è gr. 1,47 di acido ossalico.

Nell'acido nitrico concentrato la rottlerina si discioglie facilmente, e per aggiunta di acqua dà una sostanza gialla amorfa; a caldo si forma facilmente dell'acido ossalico. L'azione dell' acido nitrico a freddo è stata studiata da W. H. Perkin [1]. Dalla soluzione dell'acido cromico la rottlerina viene attaccata molto difficilmente; l'ossidazione si effettua in soluzione acetica, ma in questo caso non ho potuto separare che poco acido benzoico.

II. *Azione dell'acido jodidrico e del fosforo rosso.*

L'acido jodidrico reagisce difficilmente sulla rottlerina, e se si scalda per lungo tempo la rottlerina a ricadere con acido jodidrico, o in tubo chiuso a 210–220°, si ottiene un prodotto resinoso rossastro; migliori risultati ho invece ottenuto scaldando la sostanza in tubi chiusi con acido jodidrico e fosforo rosso. In queste condizioni avviene la reazione, la quale però non ha luogo, se si scalda

(1) Berl. Ber. Ref. 26, 805.

a ricadere la rottlerina con acido jodidrico e fosforo rosso, perchè la sostanza in tal caso si resinifica.

I tubi furono empiti con

Rottlerina	gr.	6
Acido jodidrico	gr.	24
Fosforo rosso	gr.	4

Il punto di ebollizione dell'acido jodidrico adoperato era a 127°; i tubi furono scaldati alla stufa per 6 ore a 210-220°. Dopo il riscaldamento, all'aprire dei tubi, si notò una forte pressione; la rottlerina era scomparsa, e i tubi contenevano un liquido nero.

Il contenuto dei tubi fu riunito in un pallone, reso alcalino con uu eccesso di carbonato sodico, poi distillato a vapore. Il liquido che distillava fu raccolto in una piccola boccia fiorentina, contenente acqua alcalina per potassa caustica, perchè nella distillazione passa un poco di jodio. Nel collo della boccia fiorentina si raccolse ben presto un olio più leggiero dell'acqua, di odore aromatico, gradevole, e che spesso passa colorato in violetto per jodio che tiene disciolto. Quest'olio fu di nuovo distillato a vapore con un poco di potassa caustica; ottenuto così incoloro, fu essiccato sul cloruro di calcio, poi messo a ricadere con sodio; da ultimo fu distillato su questo metallo. Il rendimento è circa il 30 per 100 della rottlerina adoperata; per cui il rendimento, data la natura della reazione, non sarebbe scarso. Però il liquido non è una sola sostanza, nè ha un punto di ebullizione costante, che anzi distilla da eirca 140° a circa 240°, lasciando nel palloncino un residuo, che distilla anche a temperatura maggiore, e in fondo con scomposizione. Io ho sottoposto alla distillazione frazionata gr. 5 di olio.

Per vedere di ottenere il liquido con un punto di ebullizione costante, e perchè la riduzione fosse completa, la frazione che distillava da 140 a 190°, fu scaldata di nuovo in tubo chiuso a 210-220° per 8 ore con acido jodidrico e fosforo rosso. Dopo il riscaldamento i due strati dell'acido e dell'olio non presentavano modificazioni apparenti. Aperto il tubo il liquido, reso alcalino con carbonato sodico, fu distillato a vapore; l'olio raccolto, seccato sul cloruro di calcio, fu messo a ricadere con sodio, poi sul sodio stesso fu distillato. Il punto di ebullizione si manifestò presso a poco uguale a quello di prima.

Fu analizzata la parte che distillava da 140 a 150°.

Gr. 0,1946 di sostanza diedero gr. 0,6282 di CO_2 e gr. 0,2119 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per	
		$C_{11}H_{18}$	$C_{10}H_{16}$
C	88,04	88,00	88,24
H	12,10	12,00	11,76
	100,14		

Delle altre frazioni fu analizzata la parte che distillava a 250-240°, ottenendo dei numeri prossimi a quelli precedenti.

Gr. 0,1916 di sostanza, rettificata sul sodio, diedero gr. 0,6154 di CO_2 e gr. 0,2167 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per	
		$C_{11}H_{18}$	$C_{10}H_{16}$
C	87,66	88,00	88,24
H	12,56	12,00	11,76
	100,22		

Non è certo il caso di dovere ammettere nè l' una formula nè l'altra, perchè trattandosi di una mescolanza d'idrocarburi, la loro separazione riesce difficilissima; risulta però chiaramente, che per azione dell' acido jodidrico e del fosforo rosso a 210-220°, tutto l'ossigeno della rottlerina viene eliminato, e che inoltre gl'idrocarburi che ne risultano contengono una quantità d'idrogeno maggiore di quello che conteneva la rottlerina. Io credo che questo liquido provenga dal nucleo della rottlerina, il quale in presenza di acido jodidrico e fosforo rosso a quella temperatura probabilmente si idrogena. Nella possibilità che si trattasse del nucleo idrogenato, per passare all'idrocarburo fondamentale, io ho tentato di deidrogenare l'olio ottenuto in varii modi. Il bromo vi agisce lentamente alla temperatura ordinaria, con sviluppo di acido bromidrico, ma il prodotto risultante dalla reazione sottoposto alla distillazione

resinifica, sviluppando una notevole quantità di acido bromidrico. Con jodio non ottenni lo scopo, perchè si sviluppa alla temperatura di ebollizione una notevole quantità di acido jodidrico, ma non si ottiene che una materia carboniosa e dell'olio inalterato. Il liquido, fatto passare allo stato di vapore sull' ossido di piombo, scaldato al di sopra del punto di ebollizione di quello, non si è alterato. Io tenterò di ottenere per altra via e con punto di ebollizione costante questo liquido, che potrà essere interessante per la costituzione della rottlerina. Esso, ossidato con permanganato potassico, dà una sostanza cristallina, di cui mi occuperò in seguito.

Melfi. Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto tecnico. Ottobre 1894.

Ancora sulla dissociazione elettrolitica in relazione col potere rotatorio ottico;

nota di G. CARRARA e G. GENNARI.

(*Giunta l'11 dicembre 1894*).

In un precedente lavoro sullo stesso argomento, comunicato alla R. Accademia dei Lincei nell'agosto 1893 e pubblicato nel vol. II, 1° sem., serie V, fascicolo 5° dei Rendiconti di detta Accademia e Gazzetta chimica XXIII, II, 587, uuo di noi (G. Carrara), dopo aver largamente riassunto i precedenti lavori sopra questa interessante questione, e tra gli altri quello eseguito quasi contemporaneamente in questo laboratorio dal dottor Zecchini sulla coniina ed i suoi sali, mostrava: come soluzioni equimolecolari di parecchi sali di nicotina avessero un potere rotatorio specifico così vicino fra loro da ritenersi uguale, date le difficoltà sperimentali che lo studio di dette soluzioni presentava e le grandissime differenze che i sali di nicotina mostrano quando si osservano in soluzioni concentrate.

In detto lavoro, discutendosi i risultati fino ad allora ottenuti, si mostrava come la teoria della dissociazione elettrolitica fosse in accordo col fatto che i sali attivi in soluzione acquosa, si riferiscano essi ad un acido o ad una base attiva, hanno lo stesso

potere rotatorio quando in modo opportuno si facciano i confronti. All' obbiezione poi che il potere rotatorio dell' acido o della base in soluzione diluita dovrebbe essere uguale a quello dei sali, mentre invece non lo è, nella massima parte dei casi; si osserva che l'obbiezione era più apparente che reale, perchè nei casi osservati trattasi di acidi e basi deboli e perciò poco dissociati in soluzione, mentre se si fosse trattato di acidi o basi forti questo fatto avrebbe dovuto avverarsi; ed a questo punto fu detto : " lo sto ora lavo-
" rando sul potere rotatorio dell'acido amilsolforico e dei suoi sali.
" Questo è un acido energico e, se la teoria è vera, esso deve avere
" lo stesso potere rotatorio dei suoi sali. Anche lo studio che ho
" intrapreso sopra i sali di diisoamilammina e della triisoamilam-
" mina, la prima delle quali è una base assai energica, spero mi
" darà buoni resultati ".

Nel fascicolo 4° del vol. XII dello Zeitschrift für physikalische Chemie, uscito il 24 ottobre 1893, Hugo Hädrich pubblicò un lavoro assai interessante sopra questo argomento. L'autore esaminò alcuni sali di alcaloidi e precisamente il cloridrato, nitrato, solfato, amigdalato ecc. di morfina, chinina, conchinina, cinconidina, brucina, stricnina, metilmorfina e alcuni sali doppii dell'acido tartrico trovando, in generale, una perfetta concordanza nel potere rotatorio molecolare dello stesso alcaloide sotto forma salina diversa e allo stesso grado di diluizione. Per esempio :

Peso molecolare in 80 litri di	Cloridrato	Nitrato	Solfato	Tricloro-acetato	Amigdalato
Morfina . .	—374	—369	—374	—374	—369
Chinina . . .	—584	—584	—	—	—584
Conchinina . .	+726	+726	+726	—	+726
Cinconidina. .	—402	—402	—402		—402
Peso molecolare in 40 litri di					
Stricnina. . .	—113	—113	—112	—	—113
Brucina . . .	—136	—136	—	—	—

Lo stesso fatto trovò per i tartrati doppii confermando così in parte i risultati già avuti dal Landolt.

L'autore si pose pure la stessa obbiezione concludendo che bisognava esaminare degli acidi o basi forti e perciò completamente dissociati. Queste sostanze però sono soltanto in piccolo numero fornite di potere rotatorio; fra esse rivolse l'attenzione sopra l'acido amilsolforico; ma per le difficoltà incontrate nella separazione dell'acido attivo da quello inattivo, per le quali bisogna partire da grandissima quantità di alcool, l'autore non potè effettuare questa ricerca e si propose di ritornaro in seguito sull'argomento.

Ora noi non abbiamo creduto di tralasciare il lavoro che uno di noi aveva annunciato circa due mesi prima del signor Hädrich e questo specialmente dopo che da un anno il signor Hädrich non si è più occupato dell'argomento.

La preparazione dell' acido amilsolforico attivo è un' operazione assai lunga e noiosa, come fece giustamente osservare Ley [1].

Noi lo abbiamo preparato partendo da un alcool che dava la deviazione $\alpha = 4{,}10$ per 30 cent. di lunghezza, abbiamo usato il processo suggerito da Cahours, mescolando all'alcool un egual peso di acido solforico concentrato e lasciando in riposo per un giorno e trasformandolo poscia nel sale baritico corrispondente, che poi venne cristallizzato frazionatamente in modo da accumulare nelle porzioni più solubili l'amilsolfato attivo, secondo le prescrizioni di Pasteur.

Dopo una serie di cristallizzazioni la solubilità del sale per 100 d'acqua era 9,26 $^0/_0$ a 12^0 nelle prime porzioni, salì poi a 10,57 a 10^0, a 10,62 a 11^0 per raggiungere nelle ultime porzioni 11,81 a 12^0. Queste ultime sono assai prossime a quelle del Ley [2], il quale trovò nelle ultime porzioni una solubilità del 12,1 $^0/_0$; naturalmente non possiamo escludere che vi fosse pure in presenza una certa quantità di sale inattivo; ma non crediamo che ciò possa avere grande influenza sui risultati perchè avendo per ogni serie di esperienze adoperato sempre lo stesso acido, i confronti tra il potere rotatorio dei diversi sali stanno egualmente.

Il sale baritico dell' acido amilsolforico venne trasformato nel-

(1) Berl. Ber. VI, pag. 1362.
(2) Id. id.

l' acido corrispondente in soluzione acquosa per mezzo dell' esatta quantità di H_2SO_4 evitando, per quanto era possibile, il riscaldamento prolungato, il quale, come è noto, scompone l'acido. Nella soluzione da noi avuta non c' era nè acido solforico libero, nè bario.

Le determinazioni di concentrazione venivano posoia controllate per mezzo di una soluzione normale di potassa. I sali li abbiamo ottenuti aggiungendo gli alcali titolati a soluzioni eguali di acido di concentrazione nota fino all'esatta neutralizzazione e poscia portandoli tutti allo stesso volume; in tal modo si avevano per ognuna delle due serie così esaminate soluzioni di concentrazione tale che contenevano un egual peso di sostanza attiva allo stesso grado di diluizione.

Le osservazioni le facemmo con un eccellente polarimetro a penombre Landolt-Lippich della fabbrica Schmidt e Haensch di Berlino di proprietà del prof. Nasini. Questo istrumento permette l'approssimazione di 1 centesimo di grado. Abbiamo usato pel solito la luce del sodio e per gli angoli piccolissimi una lampada a gas di Hinks a tre becchi.

I pesi specifici delle soluzioni si riferiscono all' acqua a 4^0 e le pesate sono ridotte al vuoto. Il calcolo del potere rotatorio specifico della sostanza disciolta lo abbiamo fatto con la nota formola:

$$[\alpha]^t_D = \frac{\alpha \,.\, 10^4}{lpd^t_4}$$

dove α è l'angolo osservato, l la lunghezza del tubo in millimetri, d^t_4 il peso specifico, p sarebbe il percentuale di sostanza disciolta; ma noi avendo determinato direttamente c, la concentrazione, cioè la quantità di sostanza sciolta in 100 cc. di soluzione, al valore pd^t_4 sostituiamo il valore di c trovato sperimentalmente, perchè $pd^t_4 = c$.

Abbiamo poi calcolato il potere rotatorio molecolare moltiplicando il valore $[\alpha]^t_D$ per M è che il peso molecolare della sostanza disciolta.

I. Serie.

Soluzioni	t	l	d^t_4	C	α	$[\alpha]^t_D$	$M[\alpha]^t_D$
Acido amilsolforico	26,8	300	1,03352	14,688	+0,72	1,63	274
Amilsolfato potasa.	25,6	"	1,05867	18,010	+0,69	1,28	263
" sodico	26,0	"	1,05570	16,611	+0,74	1,48	281
" ammon.	26,5	"	1,02613	16,180	+0,72	1,48	274

II. Serie.

Soluzioni	t	l	d^t_4	C	α	$[\alpha]^t_D$	$M[\alpha]^t_D$
Aoido amilsolforico	25,7	300	1,04662	20,853	+0,99	1,59	265
Amilsolfato potass.	25,6	"	1,08223	25,565	+0,88	1,15	237
" sodico	24,6	"	1,07374	23,583	+0,92	1,30	247
" ammon.	21,2	"	1,03841	22,963	+0,86	1,26	233

Come si vede se noi teniamo conto del fatto che gli angoli osservati sono piccoli e che perciò gli errori di osservazione, che per ripetute prove fatte non sono maggiori di 1 a 2 centesimi di grado nella media delle 20 letture eseguite per ogni osservazione, possono influire in modo sensibile, dobbiamo concludere che l'accordo fra i risultati sperimentali e le previsioni della teoria è assai soddisfacente, specialmente nella prima serie di esperienze, appunto là dove, per trovarsi l' acido e i sali in soluzione più diluita, la teoria è applicabile.

Una piccola eccezione sembrerebbe che la facesse il sale potassico, per il quale le differenze col potere rotatorio molecolare delle altre soluzioni sono più grandi di quelle imputabili ad errori di osservazione; ma, come mostreremo in seguito, questa eccezione è più apparente che reale, perchè appunto il sale potassico è quello che è meno dissociato in soluzione, come lo dimostrano gli abbassamenti molecolari del punto di congelamento delle sue soluzioni.

Nella serie II di soluzioni più concentrate l'accordo è meno soddisfacente che nella I, ma però sempre tale da non contraddire affatto le previsioni della teoria, specialmente se si prende in considerazione che la concentrazione qui è abbastanza elevata e tale da non potersi più considerare le soluzioni come veramente diluite.

Ecco ora i risultati delle determinazioni crioscopiche fatte sopra dette soluzioni :

			Concentrazione	Abbass. termom.	Coefficiente d'abbass.	Abbass. molocolare
I Serie	amilsolfato	potassico	20,499	3,79	0,1848	38
	"	sodico	18,688	4,23	0,2263	43
	"	ammonico	18,091	4,13	0,2283	42
II Serie	amilsolfato	potassico	30,938	4,99	0,1603	33
	"	sodico	28,144	5,58	0,1982	38
	"	ammonico	27,403	5,61	0,2047	37

L'acido amilsolforico non venne esaminato, ma si sa del resto che gli acidi alchilsolforici secondo le esperienze di Ostwald sono acidi assai energici e completamente dissociati.

Da quanto abbiamo sopra esposto dunque crediamo che si possa concludere che soluzioni equimolecolari di acidi otticamente attivi, completamente dissociati hanno lo stesso potere rotatorio dei loro sali. Era dunque assai importante vedere se questo si verificava anche per le basi e perciò abbiamo preparato ed esaminato la diisoamilammina, base assai energica, sperando che fosse abbastanza solubile in acqua da poterne misurare l'angolo di rotazione, ma disgraziatamente vi è pochissimo solubile e perciò ci venne a mancare il termine di confronto più importante. Ci limitammo quindi a studiare alcuni suoi sali.

La preparazione della diisoamilammina attiva è altrettanto lunga e noiosa quanto quella dell'acido amilsolforico attivo. Abbiamo prima concentrato otticamente l'alcool amilico attivo sêguendo il processo Le Bel; facendo cioè passare una corrente di acido cloridrico gassoso o secco nell'alcool amilico scaldato a 100°, distillando il cloruro d'amile formatosi; frazionando l'alcool rimasto; ripetendo questo trattamento per parecchi giorni; in modo da non avere in ultimo che un alcool bollente a 127-128°.

Riuscimmo così ad avere un alcool che deviava —6,1 per 300 mm. Questo alcool venne trasformato nel bromuro d'amile corrispondente per mezzo del bromuro di fosforo; otteiemmo così un bromuro di amile che bolliva a 117-120° ed aveva tutti i caratteri descritti dal Le Bel ([1]). Questo bromuro d'amile venne trasformato nella diisoamilammina corrispondente seguendo il processo di Plimpton ([2]) con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi.

In questa preparazione, come è noto, si formano miscugli di mono- e di triisoamilammina; noi siamo riusciti dopo parecchie distillazioni frazionate ad ottenere la diisoamilammina bollente tra 180-185° con tutti i caratteri descritti da Plimpton; aveva un peso specifico $d^{27}{}_4 = 0,76964$ e deviava per 100 mm. $\alpha = 1,85$.

Anche per questa non si può escludere che vi fosse insieme diisoamilammina inattiva; ma per le stesse ragioni dette già per l'acido amilsolforico crediamo i risultati perfettamente comparabili.

I sali esaminati furono il solfato, l'acetato, ed il propionato; questi sali li abbiamo ottenuti neutralizzando un certo peso dell'ammina con soluzioni di acido titolato.

Ecco ora i risultati avuti:

Soluzioni	t	l	$d^t{}_4$	C	α	$[\alpha]^t$	$M[\alpha]^t$
Solfato d'isoamilammina	20°,6	100	1,01935	12,915	+ 0,28	2,17	446
Acetato "	19 ,8	100	1,00068	13,604	+ 0,27	1,98	430
Propionato "	21 ,0	100	1,00045	14,482	+ 0,27	1,86	430

Dall'esame della soprascritta tabella appare anche per la diisoamilammina, base assai energica, un soddisfacente accordo tra il potere rotatorio molecolare dei suoi sali, accordo tanto più interessante in quanto che si tratta di angoli assai piccoli, pei quali anche un errore di 1 o 2 centesimi di grado possono produrre sensibili differenze nel risultato finale. Concludendo dunque; anche queste nuove osservazioni da noi portate all'interessante argomento

([1]) Boll. de la Societ. Chim. de Paris, **25**, 545.

([2]) Journ. Chem. Soc. I, **39**, 331-342.

non fanno che confermare sempre più le previsioni della teoria della dissociazione elettrolitica togliendo di mezzo una delle più forti obbiezioni.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Settembre 1894.

Cumarine carbossilate e nuova sintesi di cumarine;

di PIETRO BIGINELLI.

(*Giunta il 23 novembre 1894*).

Fin dal 1889, dopo la pubblicazione della costituzione della frassina e frassetiua [1] avevo tentato la sintesi di quest' ultima che è una metassildiossicumarina. Il motodo di Perkin [2] non si prestava al caso mio essendo difficile preparare la metassitriossialdeide corrispondente al diossimetilidrochinone. Tentai allora coll' unico mezzo che mi rimaneva cioè col metodo di Pechmann [3] per azione dell'acido malico sopra il diossimetilidrochinone riscaldando ad alta temperatura ed in presenza di acido solforico concentrato. La reazione un po' difficile, e forse perchè non applicabile con profitto a tutti i fenoli [4], fatto sta che per quanto io abbia mutato condizioni non mi riuscì di ottenere un risultato soddisfacente.

Ottenni in seguito un risultato applicando la reazione Pechmann e Duisberg [5], cioè l'azione dell' etere acetilacetico sopra i fenoli e, nel mio caso, sopra il diossimetilidrochinone in presenza di un disidratante; ma pervenni, come era da prevedersi, ad un composto isomero, cioè ad una β-metilfrassetina, intorno alla quale pubblicai una nota [6].

Nell'intento di arrivare ad una tale sintesi e a quella delle cumarine in generale, per una via relativamente più facile, applicai la stessa

(1) Acc. dei Lincei vol. VII, 2° sem., fasc. 4°.
(2) Liebig's Annalen **147**, 230. — Berichte d. chem. G. **8**, 1599.
(3) Pechmann, Berichte **17**, 929.
(4) Pechmann e Welsh, Berichte **17**, 1646. — Bull. S. ch. [2] **44**, 628.
(5) Pechmann e Duisberg, Berichte **16**, 2122.
(6) Acc. dei Lincei V serie, II, 1° sem. 307, 361.

reazione, ma sostituendo l'etere acetilacetico coll'etere ossalacetico. Questo doveva portarmi a tutta prima a delle cumarine aventi un carbossile nella catena laterale in posizione β, e in fine alle vere cumarine prive di carbossile.

I fatti conformarono le mie previsioni e la presente comunicazione ha per iscopo di spiegare l'andamento generale della reazione applicata per ora al solo idrochinone, siccome uno dei fenoli col quale la reazione di Pechmann va più difficilmente dando scarso prodotto (l. c.).

In una prossima pubblicazione comunicherò i risultati ottenuti coll'applicazione di questa reazione ad altri fenoli, e primi fra questi sarà il diossimetilidrochinone di Will [1].

Metaossicumarine β-carbossietilate.

Si ottengono queste cumarine operando con gr. 5 di idrochinone, gr. 16 di etere ossalacetico e gr. 30 di acido solforico concentrato. Dapprima si fa sciogliere l' idrochinone nell' etere ossalacetico riscaldando fra 50-60°, la soluzione poi si versa a poco a poco nell' acido solforico procurando di agitare continuamente. Il liquido che prende una tinta oscura, si lascia a sè per qualche tempo affinchè quasi si raffreddi, e poi si versa pure a poco a poco in un bicchiere contenente ghiaccio pesto. In questo modo si separa quasi subito una sostanza solida, di color giallo.

Si lascia però il tutto a sè per 12-24 ore affinchè tutta la massa si sia completamente separata e solidificata, poi si raccoglie, si lava con acqua e si fa cristallizzare dall'alcool diluito oppure dall'etere.

Si ottengono in questo modo spesso due sostanze diversamente cristallizzate, che si separano per differenza di solubilità.

La prima che si deposita, cristallizza in laminette giallo-chiaro come oro, talora raggruppate, fusibili a 177-178° e dopo fusione a 179-180°. Talora questa può mancare affatto per cedere il posto all'altra che cristallizza in prismi come buste da lettera, talora riuniti e talora aciculari di color giallo-scuro fusibili fra 180-182° e dopo fusione fra 181-182°.

(1) Berichte der chem. Gesellsch. Berlin XXI, 608.

Si ottiene però in prevalenza la prima sostanza, anzi quasi sclusivamente, se nella reazione si aumenta la quantità di etere ossalacetico fino a gr. 20–25, e quindi si procura di fare la soluzione dell'idrochinone a temperatura più bassa. La forma di quest'ultima fusibile a 179–180° si trasforma a poco a poco in quella fusibile a 181–182° per ripetuta ebollizione e cristallizzazione dall' alcool diluito.

Il liquido acido, da cui si separano le due cumarine descritte, contiene sempre ancora una piccola quantità di quella fusibile a 181–182°, più un'altra sostanza di cui tratterò in appresso. Tutte e due queste sostanze si possono estrarre dibattendo il liquido parecchie volte con etere.

Le due cumarine fornirono i seguenti dati analitici:

I. gr. 0,2358 di sostanza fus. a 177–178° diedero CO^2 gr. 0,5294 H^2O gr. 0,0968.

II. gr. 0,2215 di sostanza fus. a 181–182° diedero CO^2 gr. 0,4965 H^2O gr. 0,0924.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^{12}H^{10}O^5$
	I.	II.	
C	61,23	61,13	61,54
H	4,56	4,63	4,27

Questa formola a cui portano le analisi delle due cumarine corrisponde all'equazione seguente:

$$C^{12}H^{10}O^5 = \underset{\text{idrochinone}}{C^6H^6O^2} + \underset{\text{Et. ossalacetico}}{C^8H^{12}O^5} - \underset{\text{alcool}}{C^2H^5OH} - H^2O$$

Queste cumarine sono quasi insolubili nell'acqua, solubili invece nell' alcool e nell'etere, e le soluzioni sono poco dotate di fluorescenza verde come alcune cumarine vere. Trattata un po' di soluzione idroalcoolica dei due composti con percloruro di ferro, non si altera per nulla la colorazione gialla della soluzione. Sono insolubili nei carbonati a freddo. Trattate con soluzione diluita di potassa o soda caustica, dapprima si colorano intensamente in rosso come fa la frassetina, e poi si sciolgono colorando la soluzione in

giallo-scuro. Da queste soluzioni i composti non riprecipitano più anche dopo aver fatto agire a lungo una corrente di anidride carbonica.

Nel modo di comportarsi di queste cumarine in confronto di quello delle altre conosciute, si vede che non vi è nulla di veramente speciale, tranne l'alterazione che subiscono ogniqualvolta si sciolgono anche a freddo negli alcali caustici, conseguenza del gruppo carbossietile che queste contengono.

Perciò mi pare si possa dare anche a queste una formola analoga di costituzione :

$$
\begin{array}{lll}
 & & CO^2Et. \\
 & & \vert \\
 & \diagup & C{=}CH \\
HO\,.\,C^6H^3 & & (1)\quad \vert \\
(5) & \diagdown & O{-}CO \\
 & & (2)
\end{array}
$$

Metaossioumarina-β-carbossietilata

La differenza di forma cristallina e di punto di fusione delle due cumarine che si ottengono nel mio caso, si potrebbero attribuire a due stereoisomeri, dipendenti dalla orientazione del carbossietile rispetto al nucleo.

Metaossicumarine-β-carbossilate.

Nel liquido acquoso acido da cui si sono deposte le due cumarine-β-carbossilate avanti descritte, con ripetute estrazioni con etere si arriva ancora ad esportare una piccola quantità di una di esse, e precisamente di quella fusibile a 181-182^0; ma più specialmente si ricava una discreta quantità di un' altra sostanza gialla poco solubile nell'etere e nell'acqua e molto solubile nell'alcool. Questo composto dopo averlo purificato per cristallizzazioni dall' acqua si ottiene in aghi che fondono a 279-280^0.

Questo stesso composto si ottiene quando si acidifica la soluzione potassica o sodica di una delle metaossicumarine-β-carbossietilate avanti descritte. Però colla cristallizzazione dall'acqua calda si ottiene in aghi più o meno lunghi e più o meno appiattiti i quali fondono gli uni a 279-280^0 e gli altri verso 283-284^0.

Questi cristalli diedero all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,2296 di sostanza fornirono CO^2 gr. 0,4882, H^2O gr. 0,0672.

Da cui si ricava per 100 parti :

	trovata	calcolato per $C^{10}H^6O^5$
C	58,03	58,25
H	3,25	2,91

Questa formola corrisponde all'equazione seguente :

$$\begin{array}{lcl}
 & \mathrm{CO^2H} & & \mathrm{CO^2Et.} & \\
 & | & & | & \\
 & \mathrm{{}^{/}C{=}CH} & & \mathrm{{}^{/}C{=}CH} & \\
\mathrm{HO\,.\,C^6H^3} & \mathrm{(1)\quad |} & = \mathrm{HO\,.\,C^6H^3} & \mathrm{(1)\quad |} & + \mathrm{H^3O{-}C^2H^5OH} \\
(5) & \mathrm{{}^{\backslash}O{-}CO} & (5) & \mathrm{{}^{\backslash}O{-}CO} & \\
 & (2) & & (2) &
\end{array}$$

Questo nuovo composto è un acido poichè è solubile nei carbonati con effervescenza e riprecipita inalterato da queste soluzioni per aggiunta di un acido qualunque. Anche di questi acidi se ne ottengono due poco diversi nella forma cristallina tantochè l'uno è in aghi sottili terminanti in punta e l'altro in laminette aghiformi corrispondenti alle due cumarine-β-carbossietilate descritte. L'uno di questi acidi fonde a 279-280° e l'altro a 283°. La soluzione acquosa di questi acidi trattata con percloruro di ferro si colora in verdastro. Tutti e due riscaldati fra 280-290° prima fondono, poi distillano e in parte si depongono sulle pareti del vaso in lamine gialle aghiformi che fondono poi a 289°. Verso questa temperatura però oltre a distillare, in parte pure si scompongono e sviluppano anidride carbonica.

La soluzione potassica o sodica di questi acidi precipita colle soluzioni dei principali sali metallici; non precipita nelle stesse condizioni nè coi sali di calcio, nè coi sali di bario. Il sale di piombo ottenuto precipitando con acetato di piombo, si depone subito in aghi gialli disposti a raggi; coi sali di rame precipita in verde, e in prismi giallo-scuri coi sali di platino. Col nitrato di argento precipita in color caffè, ma dopo poco il sale si riduce e forma uno specchio di argento metallico.

Il sale sodico che si ottiene trattando questi acidi con soluzione di carbonato sodico, è solubilissimo in acqua, molto più dell'acido

libero, e cristallizza da essa in lunghi aghi setacei, disposti a sfera, che contengono una molecola d'acqua di cristallizzazione. Quest'acqua la mantengono alla temperatura ordinaria, e la perdono sia mantenuti nel vuoto e sopra acido solforico, sia se scaldati in istufa per 3-4 ore verso 100°. In questo caso gli aghi si disfanno e tutto si riduce in una polvere di color giallo più pallido.

Gli aghi diedero all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,4420 di sale sodico fornirono gr. 0,1273 di Na^2SO^4,

Gr. 0,4366 di sale sodico scaldato in stufa ad acqua per 4-5 ore a 96° perdette del suo peso gr. 0,0341.

Da cui si ricava per 100 parti :

	trovate	calcolata per $C^{10}H^5O^5Na+H^2O$
Na	9,33	9,34
H^2O	7,81	7,31

Il sale sodico anidro è quasi insolubile in alcool e, lasciato all'aria, tende a ripigliare la molecola d'acqua colla quale cristallizza.

Il sale sodico cristallizzato, bollito con alcool concentrato, in parte si disidrata e si fa polverulento, altra parte invece si scioglie e per raffreddamento si deposita come prismi laminari diversi dagli aghi precedenti. Se l'alcool che si adopera è alquanto diluito allora tutto il sale sodico monoidrato si scioglie per poi deporsi sotto la nuova forma di prismi laminari. Questa forma contiene alcool ed acqua riconoscibili facilmente e che non perde se non nelle stesse condizioni in cui il sale monoidrato perde l'acqua. I dati analitici partano ad un composto salino formato da due molecole di sale sodico, di cui una con una molecola d'acqua e l'altra con una molecola di alcool.

Infatti :

Gr. 0,4634 di sostanza tenuti per 36 ore sopra acido solforico e nel vuoto perdettero gr. 0,0561 di peso corrispondenti a :

	trovato	calcolato per $\left\{ \begin{matrix} C^{10}H^5O^5Na+H^2O \\ C^{10}H^5O^5Na+C^2H^5OH \end{matrix} \right.$
$\left. \begin{matrix} H^2O \\ C^2H^5OH \end{matrix} \right\}$ %	12,10	12,05

Anche questo sale è solubilissimo in acqua e, come pel composto

monoidrato, la sua soluzione acidificata con un acido minerale lascia deporre la metaossicumarina-β-carbossilata fusibile a 280° avanti descritta.

Metaossimetilcumarina-β-carbossimetilata
e metaossimetilcumarina-β-carbossilata.

Descrivendo la metaossicumarina-β-carbossilata dissi che questa riscaldata al disopra del suo punto di fusione in parte si scompone e dà sviluppo di anidride carbonica.

Probabilmente questa anidride carbonica proviene dal carbossile laterale della cumarina, che si elimina per sovrariscaldamento del composto. In questo caso doveva lasciare come residuo una vera metaossicumarina e precisamente quella ottenuta da H. von Pechmann e W. Welsh

$$\underset{(5)}{HO} . C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} \overset{CO^2H}{\overset{|}{C}}=CH \\ (1) \quad | \\ \underset{(2)}{O}-CO \end{array} \right. -CO^2 = HO . C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} CH=CH \\ (1) \quad | \\ \underset{(2)}{O}-CO \end{array} \right.$$

Ottenni bensì un residuo di color caffè-scuro, solubile in una soluzione di potassa o soda caustica e riprecipitabile per mezzo di una corrente di anidride carbonica, ma il precipitato rimaneva tutto nero e di difficile purificazione. Supponendo che questo fatto potesse provenire da polimerizzazione del composto prodotto specialmente dall'ossidrile fenico libero a quella alta temperatura pensai di eterificare l'ossidrile.

Per questo operai nel modo seguente :

Gr. 6,5 di metaossicumarina-β-carbossilata (1 molecola) la trattai prima con gr. 3,53 di KOH (2 mol.) sciolta in alcool metilico (soluzione 21 %) e dopo avere fatta poltiglia omogenea in un mortaio, versai il tutto in un palloncino a cui aggiunsi gr. 9 di joduro di metile (2 mol.) in leggiero eccesso. Il tutto poi feci bollire a ricadere per 5-6 ore e, in principio, con pressione di 10-15 cc. di mercurio. In fine distillai l'alcool metilico e l'eccesso di joduro di metile e, dopo raffreddamento, ripigliai il residuo con acqua per

esportare il joduro di potassio dall'etere che doveva essersi formato. M'accorsi che parte del residuo organico si scioglieva in acqua insieme al joduro.

Il residuo raccolto e lavato lo feci cristallizzare dall'alcool caldo dal quale ottenni dopo raffreddamento degli aghi riuniti a mammellone che fondono a 131-132° senza scomporsi.

Questi cristalli fornirono i seguenti dati analitici:

Gr. 0,2167 di sostanza diedero CO^2 gr. 0,4870, H^2O gr. 0,0867.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{10}O^5$
C	61,20	61,54
H	4,44	4,27

Questi risultati portano alla formola della metaossimetilcumarina-β-carbossimetilata corrispondente alla equazione seguente:

$$\underset{(5)}{HO.C^6H^3}\left\langle\begin{array}{l} \overset{CO^2H}{|} \\ C{=}CH \\ (1)\quad | \\ O{-}CO \\ (2) \end{array}\right. + 2KOH + 2CH^3J = \underset{(5)}{CH^3O.C^6H^3}\left\langle\begin{array}{l} \overset{CO^2CH^3}{|} \\ C{=}CH \\ (1)\quad | \\ O{-}CO \\ (2) \end{array}\right. + 2KJ + 2H^2O$$

Metaossicumarina-β-carbossilata — Metaossimetilcumarina-β-carbossimetilata

Questo composto è insolubile negli acidi, e nelle soluzioni dei carbonati alcalini e negli alcali caustici a freddo. A caldo in questi ultimi si scioglie dopo breve ebollizione, e la soluzione alcalina, acidificata con acido cloridrico lascia deporre degli aghi giallo-verdi fusibili a 246-247°. Questo composto distilla inalterato verso 290°.

La soluzione acquosa contenente il joduro di potassio, da cui si separò il composto precedente fusibile a 131-132°, acidificata con acido solforoso, lascia deporre una polvere cristallina giallo-verde, la quale fatta cristallizzare dall'alcool si depone in laminette gialle lucenti come oro fusibili a 246-247°. Dunque si ottenne in questo caso lo stesso composto che si ottiene saponificando cogli alcali caustici il composto precedentemente descritto. I dati analitici i questo nuovo composto corrispondono difatti all'acido derivante dalla metaossimetilcumarina-β-carbossimetilata.

Eccone i risultati:

Gr. 0,2314 fornirono CO^2 gr. 0,5058, H^2O gr. 0,0775.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{11}H^8O^5$
C	59,60	60,00
H	3,72	3,63

Questa formola porta all'equazione seguente:

$$\underset{(5)}{CH^3} . C^6H^3 \underset{\diagdown O - CO\ (2)}{\overset{\diagup C(CO^2H)=CH}{(1)}} = CH^3O . C^6H^3 \underset{\diagdown O - CO}{\overset{\diagup C(CO^2CH^3)=CH}{}} + H^2O - CH^3OH$$

Metaossimetilcumarina β-carbossilata — metaossimetilcumarina carbossimetilata

Questo composto è solubile nei carbonati alcalini e negli alcali caustici, ma non riprecipita più inalterato per azione di una corrente di anidride carbonica, riprecipita soltanto inalterato dopo aggiunta di un acido.

Dunque nelle condizioni dell'operazione l'eterificazione della metaossicumarina-β-carbossilata fu anche parziale e si è limitata al semplice ossidrile fenico. Lo stesso fatto avviene anche partendo dal composto primitivo cioè dalla metaossicumarina-β-carbossietilata.

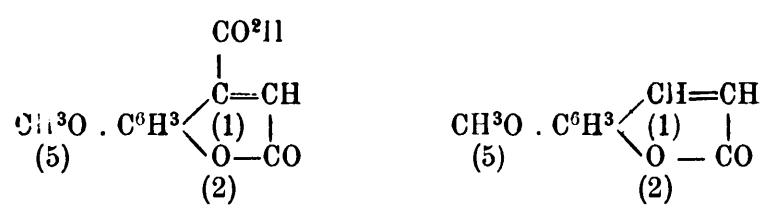
Metaossimetilcumarina.

La metaossimetilcumarina-β-carbossilata avanti descritta, scaldata da sola in istrato sottile, a bagno di lega, anche fino a 300° non sviluppa più anidride carbonica, come soleva avvenire nelle stesse condizioni coll'ossiderivato, ma arrivato appena alla temperatura di fusione sublima in parte inalterata in lamine aciculari gialle. A temperatura superiore a poco a poco annerisce e si decompone.

Si riscalda una miscela ben polverizzata di soda caustica e di sale sodico della metaossimetilcumarina-β-carbossilata, disposta in istrato sottile in una bevuta, per due o tre ore, a bagno di lega,

fino ad arrivare verso 300°; una parte del composto si scompone e distilla un liquido oleoso aromatico. Per la maggior parte invece il sale rimane inalterato, dal quale si può ancora riottenere la metaossimetilcumarina-β-carbossilata precipitando la sua soluzione acquosa con un acido.

Riscaldando nello stesso modo una miscela di sale calcico e di calce si ottengono quasi gli stessi risultati solo che la decomposizione va un po' più lentamente.

Sempre allo scopo di arrivare alla metaossimetilcumarina tentai in parecchi altri modi di sostituire un atomo di idrogeno al carbossile della metaossimetilcumarina-β-carbossilata, chè questa differisce da quella soltanto per un carbossibile nella catena laterale:

Metaossimetilcumarina-β-carbossilata — Metaossimetilcumarina

Il migliore metodo fra quelli provati è ancora quello di scaldare per due a tre ore, a bagno di lega fra 265-270° una mescolanza ben intima formata da volumi eguali di metaossimetilcumarina-β-carbossilata e di polvere di ferro previamente arroventata. Le migliori condizioni poi sono quelle di disporre la miscela in istrati sottili entro bevute, e di operare con piccole porzioni di due grammi circa di metaossimetilcumarina-β-carbossilata.

Appena che col riscaldamento si arriva di pochi gradi al disopra di 246° (punto di fusione del composto) esso si fonde e bagna tutta la massa. In seguito una parte distilla inalterato e si depone sulle pareti del vaso in aghi gialli. Continuando il riscaldamento e portandolo fra 260-270°, alla massa cristallina aghiforme, va sovrapponendosi una specie di olio giallicio che si mantiene tale per tutto il tempo che dura il riscaldamento. Si sviluppa contemporaneamente dalla bevuta un forte odore di cumarina. Si fa allora sciogliere in etere e la soluzione si sbatte con soluzione di carbonato sodico per esportare tutto l'acido distillato indecomposto. L'etere separato lascia come residuo della distillazione un olio paglierino di odore di cumarina, che per raffreddamento cristallizza

e dà delle lamine prismatiche le quali dopo lavate con etere diventano quasi perfettamente bianche e fondono a 102-103°. Se la stessa si fa cristallizzare lentamente per evaporazione del solvente si può pure ottenere in grossi prismi misurabili.

Questi cristalli diedero i seguenti risultati analitici :
Gr. 0,2363 di sostanza fornirono CO^2 gr. 0,5896, H^2O gr. 0,0989.
Da cui si ricava per 100 parti :

	trovato	calcolato por $C^{10}H^8O^3$
C	68,04	68,18
H	4,64	4,54

La formola a cui portano questi dati corrisponde all' equazione seguente :

$$CH^3O\,.\,C^6H^3\begin{cases}CH{=}CH\\ \quad\;|\\ O - CO\end{cases} = CH^3O\,.\,C^6H^2\begin{cases}C(CO^2H){=}CH\\ \qquad\;|\\ O{-}CO\end{cases} - CO^2$$

Metaossimetilcumarina — Metaossimetilcumarina-β-carbossilata

Queste lamine sono solubili nelle soluzioni di potassa e soda caustica e da queste soluzioni riprecipitano come sostanza inalterata per l'azione di una corrente di anidride carbonica, e se da soluzioni sufficientemente diluito, si depone in lunghe laminette bianche come la cumarina ordinaria. Sopra questa proprietà , comune del resto a tutte le cumarine, si fonda il metodo più rapido e più sicuro di purificazione del composto.

Dunque le proprietà fisiche e chimiche di questa cumarina corrispondono in tutto e per tutto con quelle descritte per la metaossimetilcumarina di F. Tiemann e M. Müller che loro hanno ottenuta scaldando all' ebollizione un miscuglio di aldeide metaossisalicilica con anidride acetica in presenza di acetato sodico (l. c.).

Metaossicumarina $\underset{(5)}{HO}\,.\,C^6H^3\begin{cases}CH{=}CH\ (1)\\ \qquad\quad|\\ \underset{(2)}{O} - CO\end{cases}$

Trattando a caldo la metaossimetilcumarina , avanti descritta, ben polverizzata con acido jodidrico *d.* 1,27, a tutta prima si scio-

glie, si sviluppa joduro di metile e, dopo breve ebollizione, si deposita una polvere cristallina gialliccia. Si getta allora tutto in acqua fredda, e si lascia a sè per ventiquattro ore affinchè tutto il composto abbia tempo di deporsi. Si filtra in seguito e si purifica il prodotto per cristallizzazione dall'alcool. Si ottengono in questo modo dei cristallini prismatici di color paglierino fusibili a 249°.

All'analisi questo composto fornì i seguenti risultati :
Gr. 0,2306 di sostanza diedero CO^2 gr. 0,5604 e H^2O gr. 0,0807.

Da cui si ricava per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^9H^6O^3$
C	66,27	66,66
H	3,88	3,70

La formola $C^9H^6O^3$ a cui portano questi dati corrisponde precisamente a quella della metaossicumarina di H. von Pechmann e W. Welsh (loco citato) ottenuta per fusione di acido malico e idrochinone e successivo riscaldamento con acido solforico concentrato.

Il punto di fusione di questa e tutte le altre proprietà fisiche e chimiche corrispondono ancora perfettamente con quelle della metaoesicumarina da me ottenuta.

Conclusione.

Coll'avere ottenuta la metaossicumarina di Tiemann e Müller, e la metaossicumarina di Pechmann e Welsh, resta dimostrato che anche colle cumarine carbossilate nella catena laterale, si può arrivare alle cumarine vere.

Di questo nuovo metodo di sintesi spero di poter dare esempi migliori in seguito, applicando la reazione ad altri fenoli, ma specialmente al diossimetilidrochinone di Will [1] pel quale come già annunciai nella mia prima nota la reazione di Pechmann non mi dette risultati soddisfacenti.

Il meccanismo della reazione generale che avviene in tutti questi

[1] Berichte der chem. Gesellsch. Berlin XXI, p. 608.

casi è abbastanza semplice, e si può dividere in due fasi nettamente distinte. Per ciò che concerne la prima fase di tale reazione a me pare si possa ritenere come analoga a quella che avviene tra i fenoli e l'etere acetilacetico nella reazione di Pechmann e Duisberg ([1]) e se qualche differenza non sostanziale potrà esistere sia solo in dipendenza della più facile reazionabilità dell'etere ossalacetico in confronto dell'etere acetilacetico, reazionabilità prodotta molto probabilmente dal gruppo acido che quello contiene al posto del metile di questo. Come seconda fase si ha il fatto, abbastanza comune in composti a catena chiusa, dell'eliminazione di anidride carbonica per distruzione dei carbossili laterali prodotta per sopra riscaldamento del composto acido.

Tale meccanismo si potrà perciò rappresentare colle due equazioni seguenti che stanno ad indicare le due fasi distinte della reazione:

Prima fase.

```
                             CO²Et.                         CO²Et.
OH                             |           HO                 |
 /‾‾‾‾‾‾\ |H         HO|C=CH    =   /‾‾‾‾‾‾\--C=CH+H²O+C²H⁵OH
 \______/ ‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾             \______/   |
                +           |                   ————O—CO
       O |H         C²H⁵O| CO
```

Seconda fase.

```
             |CO²|
HO             |                     HO
 /‾‾‾‾‾‾\—C=CH             =  /‾‾‾‾‾‾\—CH= CH    + CO²
 \______/      |                  \______/       |
        ————O—CO                        ————O — CO
```

Roma. Laboratorio di Chimica farmaceutica dell'Università.

([1]) Berichte der chem. Gesellsch. Berlin XVI, 2122.

Dissociazione elettrolitica e legge della diluizione nei solventi organici;

memoria di G. CARRARA.

(*Giunta il 12 ottobre 1894*).

In due miei precedenti lavori [1] considerai l'andamento della velocità di reazione tra il solfuro d' etile e l' joduro d' etile soli, in presenza d'acqua o di solventi neutri come alcooli ecc. e feci notare come certi solventi avevano la proprietà di accelerare grandemente la reazione senza che vi prendessero parte alcuna e concludeva che l'influenza della natura del solvente spettava esclusivamente alla sua costituzione chimica anzichè alle sue proprietà fisiche. Il Menschutkin [2], il solo che si fosse occupato prima di me di un simile argomento, studiando la formazione del joduro di tetraetilammonio, accennava alla probabilità che esistesse una certa relazione tra la facoltà acceleratrice e la facoltà di conservare la conducibilità degli elettroliti ed io nel mio lavoro citato appoggiava tale ipotesi mostrando come fosse a preferenza negli alcool, i quali come corpi del tipo acqua favoriscono la dissociazione, che si riscontrava la maggiore velocità di reazione.

Nel presente lavoro espongo i risultati delle esperienze eseguite per vedere quanto i fatti confermano l'ipotesi che la dissociazione elettrolitica per parte dei solventi sta in intimo rapporto con la loro azione acceleratrice.

A questo scopo studio la conducibilità elettrica del joduro di trietilsolfina in quei solventi dei quali aveva già studiata l'azione acceleratrice.

Qui sorge spontanea un'obbiezione.

[1] „ Sulla velocità di reazione tra il joduro di etile ed il solfuro di etile soli o in presenza d'acqua „. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei vol. II, 2° sem., fascicolo 12°, dicembre 1893 e Gazz. chim. vol. XXIV, I, 170.— „ Azione dei solventi neutri sulla velocità di formazione del joduro di trietilsolfina „. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei vol. III, 1° sem., fasc. 3° di febbraio 1894 e Gazz. chim. vol. XXIV, I, 180.

[2] „ Über die Affinitätskoeffizienten der Alkylaloide und der Amine „. Zeitsch. für Physk. Chemie VI, pag. 4.

Mi propongo di comparare l'azione acceleratrice dei solventi neutri sulla formazione del joduro di trietilsolfina colla loro attitudine a conservare o a provocare la dissociazione elettrolitica e a questo scopo studio la dissociazione elettrolitica esercitata da questi solventi sul joduro solfinico formatosi.

A prima vista questo processo può sembrare non troppo logico e sembrerebbe invece che si dovesse studiare l'azione disgregante del solvente sopra le sostanze che prendono parte alla reazione: è questo il procedimento che si segue per stabilire l'energia degli acidi e delle basi ecc. ecc. Ma in questo caso tale metodo è del tutto inapplicabile: il solfuro di etile ed il joduro di etile non sono elettroliti ed a priori si può prevedere che sciolti in solventi pochissimo o niente dissocianti si conserveranno pure non elettroliti: esperienze da me appositamente istituite, e di cui riferirò in seguito, hanno dimostrato che così è realmente. Intesa in questo modo la teoria della dissociazione elettrolitica non sarebbe affatto applicabile a spiegare l'azione acceleratrice. Nondimeno lo studio da me fatto credo che corrisponda sempre allo scopo e ciò per due motivi: primo perchè considerando anche il joduro di trietilsolfina come un elettrolite qualunque, vengo a stabilire, ad ogni modo, quale è l'ordine secondo il quale i solventi da me adoperati agiscono come dissocianti, e riescirà così sempre possibile di mettere in correlazione le due proprietà, ancorchè non si potesse vedere esattamente il nesso che le lega: secondo, e ciò è assai importante, perchè io credo che realmente la dissociazione elettrolitica del prodotto formatosi possa e debba essere in diretta relazione con la velocità di formazione. Nel caso da me studiato (e considerazioni analoghe potrebbero farsi per quello studiato dal Menschutkin) la formazione del joduro solfinico dal solfuro di etile e joduro di etile è limitata dalla reazione inversa, scomposizione del joduro di trietilsolfina (elettrolite) nei componenti (non elettroliti) solfuro di etile e joduro di etile; si stabilirà un equilibrio tra il joduro solfinico ed i suoi prodotti di decomposizione, come avviene in tutti questi casi, e la velocità diminuirà avvicinandosi allo stato di equilibrio: se avessimo mezzo di togliere il joduro già formatosi, del nuovo se ne formerebbe e si avrebbe quindi una velocità maggiore. Ora se il solvente facilita la dissociazione elettrolitica del joduro solfinico formatosi, noi otteniamo appunto lo scopo di eliminarlo: dal si-

stema joduro di etile, solfuro di etile e joduro solfinico passiamo all'altro joduro di etile, solfuro di etilo, jodione, e trietilsolfinione. Quanto all'joduro solfinico o non ci sarà più in alcuni casi, o ci sarà in quantità minore: così del nuovo composto potrà formarsi e la velocità sarà maggiore.

Considerazioni analoghe a queste esposi brevemente in un mio precedente lavoro per spiegare l'azione acceleratrice dell'acqua sulla formazione del joduro di trietilsolfina: l'acqua non scioglie i prodotti che reagiscono scioglie invece e dissocia elettroliticamente il prodotto della reazione.

Un'altra objezione potrebbe farsi; che lo studio della conducibilità e quello della velocità di reazione non sono stati fatti alla stessa temperatura, giacchè le misure sulla conducibilità le ho eseguite a 25° e quelle sulla velocità alle temperature di 66°, 78°, 100°: ma d'altra parte a 25° la quantità di joduro formatosi nei varii solventi è, in generale, così piccola da non poterla valutare con sicurezza, mentre la determinazione di conducibilità anche alla temperatura più bassa di 66° offre tali difficoltà esperimentali, trattandosi di un joduro solfinico, da non potere sperare resultati attendibili altro che forse operando in tubi chiusi.

Ciò nondimeno i confronti riusciranno sempre assai decisivi e come vedremo solo in pochissimi casi il non perfetto parallelismo delle due proprietà che comparo accennerebbe a differenze dipendenti dalle temperature diverse: e per questo mi propongo di tentare in seguito esperienze sulla conducibilità a temperatura più elevata.

Ma, se anche si vuole prescindere dalle relazioni che potranno trovarsi tra la dissociazione elettrolitica effettuata dai solventi e la loro azione acceleratrice, questo mio lavoro sarà un contributo ad una delle questioni più interessanti della chimica fisica attuale; cioè se e come si mantenga nei varii solventi neutri la conducibilità di quelle sostanze che conducono allorchè sono sciolte nell'acqua e naturalmente poi se valgano per essi quelle importantissime leggi stabilite da Arrhenius, Ostwald, Nernst sul valore limite a cui tende la conducibilità degli elettroliti: fra tutte importantissima è la verifica della legge della diluizione la quale costituisce il più sorprendente ravvicinamento tra la teoria delle sostanze in soluzione diluita e la teoria dei gas, e che, verificandosi

per le soluzioni acquose di quasi tutti gli acidi e le basi, soffre delle eccezioni indiscutibili per quelle dei sali fortemente dissociati e degli acidi forti.

Già disse il Nernst che per mezzo di simili ricerche era principalmente da sperarsi di giungere a conoscere l'essenza della dissociazione elettrolitica (1).

Tale studio esteso a molti solventi è a credersi che permetterà poi di vedere se i valori di *i* (misura della dissociazione) sono veramente uguali qualunque sia il modo in cui sono dedotti. È noto, e anche recenti lavori lo hanno dimostrato, che ciò non sempre si verifica e che, mentre pel solito vanno d'accordo quelli dedotti dall'abbassamento del punto di congelamento, dall'innalzamento del punto d'ebullizione e dai coefficienti isotonici, talvolta si hanno numeri differentissimi per quelli dedotti dalla conducibilità elettrica. Di queste anomalie, che costituiscono la più grave eccezione contro la generalizzazione della teoria, non si sono sin qui date che spiegazioni assai ipotetiche.

Su questo argomento, cioè sulla conducibilità degli elettroliti nei vari solventi, ben poco si è fatto sin qui; le pubblicazioni più importanti sono uscite soltanto in quest'anno.

Esistono è vero, oltre un lavoro del Guglielmo sopra le soluzioni alcooliche di potassa, delle pregevoli memorie del Prof. Vicentini sulla conducibilità dei sali nell'alcool etilico e del Cattaneo su quella delle soluzioni di vari sali nell'alcool, nell'etere e nella glicerina; ma queste ricerche, se dimostrarono che in alcuni casi, come aveva previsto l'Arrhenius, era negativo il coefficiente di temperatura e che in altri la conducibilità molecolare diminuiva con la diluizione, non portarono nessun contributo diretto alle questioni a cui sopra ho accennato e che gli autori non si erano poste

Delle esperienze sopra soluzioni dello stesso sale nell'acqua, nell'alcool metilico ed etilico furono fatte dal Fitzpatrik (1887), ma sembra che egli non usasse solventi anidri (2).

J. Kablukoff nel 1889 eseguì nel laboratorio del prof. Ostwald delle ricerche sulla conducibilità dell'acido cloridrico in soluzione negli alcool metilico, etilico, isobutilico, amilico, nell'etere, xilolo,

(1) W. Nernst, Theorotische Chemie ecc., pag. 314.

(2) Ostwald, Lehrbuch 2a Ed., vol. II.

esano: egli trovò che la conducibilità si manteneva: era massima nell'alcool metilico, circa la terza parte di quella che a parità di diluizione si ha nell'acqua, minima nell'alcool isoamilico e nell'etere: per questi due solventi constatò che la conducibilità molecolare eccezionalmente diminuiva con l'aumentare della diluizione, cosicchè dice l'Ostwald, si potrebbe dubitare se si tratti qui di dissociazione elettrolitica.

In questo anno quando le mie ricerche erano presso che ultimate sono state pubblicate delle memorie assai più estese su questo argomento.

B. Völlmer [1] nel laboratorio del Prof. Dorn in Halle, studiò la conducibilità di alcuni sali nell'alcool etilico e nell'alcool metilico: trovò che la conducibilità molecolare era sempre minore che nell'acqua e assai più grande nelle soluzioni in alcool metilico che in quelle in alcool etilico: inoltre che la conducibilità molecolare aumentava con l'aumentare della diluizione e si avvicinava ad un limite. Calcolò questi limiti cioè, i valori di μ_∞, per mezzo di formule di estrapolazione e potè stabilire che la legge della diluzione non si verifica: solo in qualche caso, come ammette implicitamente l'Ostwald, si ha una prima approssimazione di essa.

In base ad esperienze fatte da J. Wölfer [2] sopra i punti di ebullizione di alcune soluzioni alcooliche potè comparare i valori di i per i sali studiati e trovò che sopra sette sali soltanto per tre si avevano dei valori concordanti.

Völlmer crede si possa affermare con sicurezza che con l'aumentare del peso molecolare del solvente la conducibilità limite diventa più piccola.

Sopra altre particolarità del lavoro di Völlmer avrò occasione di ritornare in altro luogo.

A. Schlamp [3] si propose direttamente la questione del confronto

(1) B. Völlmer, " Die electrische Leitfähigkeit von einigen Salzen in Aethyl-und Methylalkool ". Wied. Annalen, Bd. 52, pag. 328. Anno 1894. (Fascicolo uscito il 15 maggio).

(2) " Ueber die Erhohung des Siedepunktes von absolutem Alkohol durch Lösung einiger Salze ". Inaug. Diss. Halle 1894.

(3) A. Schlamp, " Zur Dissociationstheorie der Lösungen ". Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. XIV, pag 272, anno 1894. Fascicolo del 15 giugno. Lavoro eseguito nell'Istituto fisico dell'Università di Giessen.

dei valori di *i*. A questo scopo esaminò ebullioscopicamente le soluzioni di alcuni sali nell' acqua e nell' alcool propilico e poi la conducibilità elettrica delle soluzioni propiliche: per mezze di formule di estrapolazione calcolò i valori di μ_∞, ma non si occupò di verificare, almeno da quanto appare nella sua memoria citata, se si manteneva la legge della diluizione. Quanto ai valori di *i* trovò anch'esso notevoli disaccordi e sempre nel senso che, mentre il punto di ebollizione conduce a numeri che non accennano a dissociazione, la conducibilità elettrica porterebbe invece ad ammetterla assai progredita. Sopra altre particolarità anche per questo lavoro dirò in seguito.

Finalmente Mejer Wildermann (1) ricercando se il metodo di Kohlrausch è applicabile alle soluzioni di sostanze assai poco dissociate e stabilendo poi per questi casi un metodo che egli crede più esatto, ebbe occasione di esaminare soluzioni in alcool etilico: non determinò i valori di μ_∞, ma indirettamente, come dirò a suo tempo, cercò di mostrare mantenersi in alcuni casi la legge della diluizione e in altri no.

Queste le ricerche fatte sull'argomento; assai poco numerose ed estese a pochi solventi.

Gli joduri, bromuri, cloruri solfinici credo che sieno, insieme e forse meglio degli joduri ammonici, quelli ohe più si prestano a simili studi. Sono sostanze che si purificano con la più grande facilità, si sciolgono assai bene nella maggior parte dei solventi e sono altrettanto dissociate in soluzione nell' acqua quanto i sali alogenati del sodio.

Io ho adottato senza modificazione il metodo di Kohlrausch, solo ebbi cura di chiudere nel miglior modo che mi fu possibile il recipiente in cui stava la soluzione.

Nelle ricerche ulteriori mi propongo però di usare altri recipienti a tappo smerigliato e di minore capacità.

Non credo nondimeno che i miei risultati sieno affetti da errori notevoli visto che si tratta sempre in fondo di soluzioni abbastanza conducenti, cosicchè ho dovuto quasi sempre interporre resistenze minori di 1000 Ohm.

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie Bd. XIV [2], pag. 231.

Per i solventi usai la massima cura nella purificazione: fu tenuto conto della piccola conducibilità dell'acqua che adoperai.

Quanto agli altri solventi feci tutto ciò che era possibile perchè fossero perfettamente anidri.

Pel solito il processo di purificazione fu il seguente.

Come materiale primo adoperai i prodotti più puri della fabbrica Kahlbaum, che, dopo essere stati sottoposti ad una distillazione preliminare, seccai prima sulla calce, poi sull'ossido di bario ripetutamente; talvolta ricorsi anche al solfato di rame anidro e al sodio. È inutile dire che simili trattamenti furono molte volte ripetuti e anche prolungati per diversi giorni sino a che non si aveva la sicurezza di aver completamente deacquificato il solvente. Per ognuno di essi dò il peso specifico ed il punto d'ebullizione.

La conducibilità propria dei solventi fu pel solito esaminata, non posso dire determinata, perchè nella maggior parte dei casi era così piccola che i mezzi che erano a mia disposizione non mi permettevano di valutarla con sicurezza. Credo che nel caso attuale, in cui cioè trattasi di sostanza avente forte conducibilità, si possa addirittura considerare come trascurabile : è facile assicurarsene riguardando i numeri che rappresentano la conducibilità del miscuglio equimolecolare di joduro di etile e solfuro di etile in alcuni dei solventi : si tratta di valori che, pure ove dipendessero dal solo solvente, anche per forti diluizioni non influirebbero che di pochissimo sul resultato finale e non cambierebbero in nulla le conclusioni che possono trarsi dal lavoro : ma questi valori sono, senza dubbio, molto più elevati, giacchè joduro solfinico formasi sempre anche a freddo : e, sebbene in alcuni solventi se ne produca in quantità tale da non potersi dosare, pure la sua presenza ci sarà sempre svelata dalla conducibilità elettrica. Anzi credo che in questo e simili casi si possa ad essa ricorrere per la misura della velocità di reazione. Del rimanente i numeri che si ottengono per la conducibilità molecolare in alcuni solventi, quali l'alcool isoamilico e il trimetilcarbinol, dimostrano l'influenza affatto secondaria della conducibilità del solvente.

Il joduro di trietilsolfina si ottenne facendo agire in seno all'alcool metilico quantità equimolecolari di joduro di etile e di solfuro di etile purificati con tutte le cure, indi fu precipitato con etere e purificato per successive spremiture e cristallizzazioni. Era bian-

chissimo e della sua purezza mi associai mediante due determinazioni di jodio.

Per ogni soluzione v rappresenta al solito il numero dei litri in cui è sciolto il peso molecolare del joduro solfinico, μ la conducibilita molecolare calcolata con la solita formola

$$\mu = K \frac{v \cdot a}{wb} \ (^1).$$

Ho poi calcolato, e dirò a suo tempo in qual modo i valori di μ_∞, ossia il limite verso cui tende la conducibilità molecolare col crescere della diluizione: per mezzo di questo μ_∞ ho trovato i valori di

$$m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

che rappresenterebbero la quantità dissociata e finalmente i valori di K calcolati con la formola

$$k = \frac{m^2}{v(1-m)},$$

la quale rappresenta la legge fondamentale della dissociazione elettrolitica: secondo questa legge i valori di K dovrebbero essere costanti. Ecco ora i risultati avuti per ogni solvente.

Acqua.

Sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di derivati della trietilsolfina abbiamo alcune determinazioni di Ostwald [2] sull'idrato di trietilsolfina che egli trovò completamente dissociato come gli idrati alcalini

v	μ
16	197
64	203
256	(207)
∞	203

[1] Ostwald, Zeitschrift physikalische Chemie II, pag. 561-567, anno 1888.

[2] Zeitschrift für physikalische Chem. XIII, fascicolo 2°, pag. 302.

Inoltre abbiamo delle determinazioni di Bredig [1] sol cloruro di trietilsolfina

v	μ
32	89,7
64	93,6
128	96,8
256	99,2
512	100,5
1024	102,2

Ecco ora i miei risultati sopra l'joduro di trietilsolfina

v	μ	m	k
8	81,80	—	—
16	84,68	0,787	0,181
82	88,32	0,821	0,117
64	93,53	0,869	0,09
128	97,66	0,908	0,070
256	99,30	0,923	0,043
512	100,57	0,935	0,026
1024	101,60	0,944	0,015
∞	107,6	—	—

Il valore di μ_∞ venne dedotto dai numeri trovati da Bredig [1] nel suo lavoro sulla velocità di trasporto degli joni: per quelli del joduro di trietilsolfina si ha:

$$J = 72{,}0 \qquad S(C_2H_5)_3 = 35{,}6$$
$$J + S(C_2H_5)_3 = JS(C_2H_5)_3$$
$$72{,}0 + 35{,}6 = 107{,}6$$

Per mettere in correlazione questi numeri con quelli che si riferiscono all' azione acceleratrice dell' acqua nella formazione del joduro di trietilsolfina riporto i risultati già esposti nel mio precedente lavoro sulla velocità di reazione [2].

[1] Bredig, Zeitschrift für physikalische Chemie XIII, fascicolo 2°, pag. 211.

[2] « Sulla velocità di reazione tra il joduro di etile ed il solfuro di etile soli o in presenza d'acqua (già citato).

Rammento inoltre che trattandosi in questo caso di un sistema non omogeneo perchè il miscuglio di joduro di etile e solfuro di etile è insolubile in acqua, non si poterono calcolare le costanti di velocità e neppure determinare la conducibilità elettrica del miscuglio sciolto in acqua.

Tempo in minuti	Percentuale di miscuglio trasformato	
	Con acqua (volume eguale)	Senz'acqua
	$t = 66^0$	
30	3,21	
35	—	1,29
120	8,73	—
150	—	5,34
	$t = 80^0$	
150	17,34	—
210	—	2,33
	$t = 100^0$	
40	8,14	0

Alcool metilico CH_3OH.

L'alcool metilico privo d'acetone venne purificato e deacquificato con cure speciali, bolliva a 66°,3 (colonna nel vapore) alla pressione di 764 a 0° aveva un peso specifico $d_4^{18,2} = 0,79714$.

v	μ	m	k
16	60,23	0,449	0,0228
32	70,00	0,522	0,0178
64	79,00	0,589	0,0132
128	88,26	0,658	0,0099
256	96,56	0,721	0,0073
512	106,25	0,793	0,0059
1024	120,39	0,898	0,0077
∞	134	—	—

La conducibilità del miscuglio equimolecolare di joduro di etile e solfuro di etile nell'alcool metilico era

v	μ
8	0,27
16	0,39
32	0,64

Le medie delle costanti AC di velocità di reazione del miscuglio jodnro di etile e solforo di etile in presenza di alcool metilico quale risultano dal mio precedente lavoro [1] sarebbero:

Medie delle AC.

			$t=66^0$	$t=78^0$	$t=100^0$
Alcool	metilico	una molecola	—	—	0,0205
„	„	volume eguale	0,0052	0,0173	0,0929
„	„	2 volumi	—	—	0,0618
„	„	4 volumi	—	—	0,0366

Alcool etilico C_8H_5OH.

Bolliva a 78°,5 (colonna nel vapore) a mm. 762 a 0°; aveva un peso specifico $d_4^{18,2} = 0,79226$.

v	μ	m	k
8	15,07	—	—
16	17,52	0,324	0,0097
32	20,94	0.389	0,0076
64	25,51	0,472	0,0066
128	30,71	0,569	0,0059
256	35,67	0,661	0,0050
512	41,19	0,763	0,0048
1024	47,33	0,877	0,0061
∞	54	—	—

La conducibilità del miscuglio equimolecolare di joduro di etile e solfuro di etile in soluzione nell'alcool etilico era:

v	μ
8	0,037
16	0,056
32	0,100

(1) „ Azione dei solventi neutri sulla velocità di formazione del joduro di trietilsolfina „.

La costante AC di velocità di reazione del joduro di etile e solfuro di etile in soluzione nell' alcool etilico come dal mio lavoro citato;

	AC		
	$t=66^0$	$t=78^0$	$t=100^0$
Alcool etilico volume eguale	0,0026	0,0056	0,0146

Alcool propilico normale $CH_3-CH_2-CH_2-OH$.

Bolliva a 97° (colonna nel vapore) a 757 mm. a 0°; peso specifico $d_4^{22,5} = 0,80756$.

v	μ	*m*	*k*
8	5,59	—	—
16	6,31	0,243	0,0049
32	7,70	0,296	0,0039
64	9,48	0,364	0,0033
128	11,57	0,445	0,0028
256	14,12	0,543	0,0025
512	16,91	0,650	0,0024
1024	19,81	0,762	0,0024
∞	26	—	—

Anche per questo riporto le costanti AC.

	Medie delle AC		
	$t=66^0$	$t=78^0$	$t=100^0$
Alcool propilico volume eguale	0,0016	0,0044	0,0084

Alcool isopropilico $CH_3-CHOH-CH_3$.

Bolliva a 82-83° (colonna nel vapore) a 762,5 mm. a 0°; peso specifico $d_4^{22,1} = 0,79186$.

v	μ	*m*	*k*
8	4,10	—	—
16	4,87	0,221	0,0039
32	5,94	0,270	0,0031
64	7,13	0,342	0,0024

v	μ	m	k
128	8,86	0,403	0,0021
256	10,99	0,500	0,0020
512	13,98	0,635	0,0021
∞	22	—	—

	Medie delle AC	
	$t=66^0$	$t=78^0$
Alcool isopropilico volume eguale	0,0014	0,0026

Alcool isobutilico primario

$$\begin{array}{c} \quad CH_3 \\ \quad | \\ CH_3—CH—CH_2OH \end{array}$$

(Isopropilcarbinol).

Bolliva a 107°,5-108° (colonna nel vapore) alla pressione di 762 mm. a 0°; peso specifico $d_4^{24,6} = 0,80039$.

v	μ
8	1,84
16	2,35
32	2,10
64	2,10
128	2,73
∞	3

Per questo alcool, per il quale non erano state fatte ricerche sull'accelerazione che produce nella formazione del joduro di trietilsolfina, ho fatto due esperienze a 100° per aver un' idea della grandezza della costante AC.

t Tempo in minuti	x Percentuale di solfina formatosi	$\frac{x}{A-x}$	AC
30	2,43	0,0249	0,00080
40	2,99	0,0299	0,00077
		Media delle AC =	0,00078

Alcool isoamilico.

Bolliva a 132° (corr.) alla pressione di 762,4 mm. a 0° aveva il peso specifico $d_4^{25,9} = 0,80618$.

v	μ
16	0,88
32	1,00
64	1,25
128	1,49
256	1,96
∞	2

Anche per questo alcool feci qualche esperienza sulla costante di accelerazione a 100°.

t Tempo in minuti	x percentuale di solfina formatosi	$\frac{x}{A-x}$	AC
30	1,24	0,0124	0,00041
45	1,77	0,0180	0,00040
60	2,30	0,0235	0,00039
		Media delle AC =	0,00040

Alcool isobutilico terziario $CH_3—\!>\!COH$ (con CH_3 sopra e CH_3 sotto)

(Trimetilcarbinol).

Fondeva a 24°,5, bolliva a 82°,5-83° (colonna nel vapore) alla pressione di 765 mm. a 0°; peso specifico $d_4^{25,9} = 0,78308$; la determinazione venne fatta sopra la sostanza soprafusa.

v	μ
64	0,31
128	0,38
256	0,50
∞	0,5

Alcool allilico $CH_2=CH-CH_2OH$.

Bolliva a 96°,5 (colonna nel vapore) alla pressione di 758 mm. a 0°; peso specifico $d_4^{24,8} = 0,85251$.

v	μ	m	k
8	13,54	—	—
16	15,73	0,491	0,0292
32	18,32	0,572	0,0239
64	22,70	0,709	0,0269
128	26,90	0,840	0,0344
256	28,45	0,889	0,0278
∞	32	—	—

Per l'alcool allilico la media delle costanti AC a 100° è:

$$AC = 0,0297.$$

Alcool benzilico $C_6H_5-CH_2OH$.

Bolliva a 205°,8-206°,5 (corr.) alla pressione di mm. 762 a 0°; peso specifico $d_4^{25} = 1,03359$.

v	μ
8	2,54
16	2,28
32	2,27
64	2,49
∞	2,5

La conducibilità del miscuglio equimolecolare di joduro di etile e solfuro di etile nell'alcool benzilico è piccolissima, come appare dai seguenti numeri:

v	μ
8	0,007
16	0,013

La costante di velocità a 100° è:

$$AC = 0,0587.$$

Acetone $CH_3—CO—CH_3$.

Purificato per mezzo del bisolfito sodico e deacquificato accuratamente al solito. Bolliva a 57° (colonna nel vapore) alla pressione di 762 mm. a 0°; peso specifico $d_4^{22.2} = 0,78851$.

v	μ	m	k
16	46,19	0,276	0,0066
32	59,23	0,355	0,0061
64	73,40	0,439	0,0054
128	91,67	0,549	0,0052
256	108,43	0,649	0,0047
512	128,01	0,766	0,0049
∞	167	—	—

La conducibilità dell'acetone è 0,0009
$t = 100^0$
La costante di accelerazione AC = 0,0015

Nella seguente tabella sono riuniti i risultati da me ottenuti; inoltre per ogni solvente vi sono calcolati i rapporti $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$, ossia quelli tra due conducibilità molecolari vicine allo scopo di confrontarli poi, come dirò a suo tempo, coi rapporti $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$: pel caso nostro il rapporto $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$ è sempre uguale a 1,414 = $\sqrt{2}$.

TABELLA I.

v	Acqua		Alcool metilico		Alcool etilico		Alcool propilico normale		Alcool isopropilico		Alcool isobutilico	Alcool isoamilico	Trimetilcarbinol	Alcool allilico		Alcool benzilico	Acetone	
	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	μ_v	μ_v	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	μ_v	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$
8	81,80	1,035	—	—	15,07	1,168	5,59	1,128	4,10	1,187	1,84	—	—	13,54	1,102	2,54	—	—
16	84,68	1,048	60,82	1,162	17,52	1,199	6,81	1,220	4,87	1,220	2,85	0,88	—	15,73	1,165	2,28	46,19	1,282
82	88,82	1,058	70,00	1,128	20,94	1,218	7,70	1,281	5,94	1,185	2,10	1,00	0,31	18,32	1,239	2,27	59,23	1,239
64	98,58	1,044	79,30	1,117	25,51	1,204	9,48	1,220	7,18	1,248	2,58	1,28	0,30	22,70	1,185	2,49	73,40	1,249
128	97,66	1,017	88,26	1,094	30,71	1,161	11,57	1,220	8,86	1,240	2,78	1,49	0,50	26,90	1,053	—	91,67	1,182
258	99,30	1,018	98,58	1,100	35,67	1,152	14,12	1,198	10,99	1,272	—	1,90	—	28,45	—	—	108,43	1,181
512	100,57	1,010	106,25	1,188	41,19	1,149	16,91	1,171	18,98		—	—	—	—	—	—	128,01	—
1024	101,60		120,89		41,88		19,31		—		—	—	—	—		—	—	
[illegible]	107,6		184,0		54,0		26,0		22,0		[1] 8,0	[1] 2,0	[1] 0,5	82,0		[1] 2,5	167,0	

[1] Questi valori non vennero dedotti con il metodo usato per gli altri, ma tenendo semplicemente conto della massima conducibilità osservata e ciò perchè questa non aumentava in modo apprezzabile per l'aumento della diluizione.

Passiamo ora ad esaminare e discutere i resultati ottenuti.

Innanzi tutto ci si presenta un fatto assai strano e mai osservato sino ad ora che cioè nell'alcool metilico e nell'acetone per le soluzioni più diluite si ha una conducibilità maggiore che in soluzione acquosa, mentre per concentrazioni più forti si ha il contrario: per l'acetone già per $v = 256$ si ha un valore maggiore che per l'acqua, mentre che per l'alcool metilico comincia ad apparire per $v = 512$.

Sembrerebbe a prima vista che non soltanto non è l'acqua sola che provoca la dissociazione elettrolica, ma che ci sono altre sostanze di lei più energiche sotto questo punto di vista.

Riguardo alle correlazioni tra la attitudine di solventi a dissociare elettroliticamente le sostanze disciolto e ad accelerare le reazioni che avvengono in essi si può anche, senza tener conto della temperatura, dire in prima approssimazione che si tratta di proprietà correlative, almeno in base alle esperienze da me fatte ed a quelle del Menschutkin. È facile persuadersene considerando la seguente tabella dove sono riportati i valori delle costanti di accelerazione AC sia per l'joduro di trietilsolfina, sia per quello di tetraetilammonio studiato dal Menschutkin.

TABELLA II.

	μ 512	μ 1024	Valori AC a 100°	
			Carrara joduro di trietilsolfina 1 volume di solvente	Menschutkin joduro di tetraetilammonio 15 volumi di solvente
Alcool metilico . . .	106,25	120,39	0,0929	0,0516
„ etilico . . .	41,19	43,33	0,0146	0,0366
„ propilico norm.	16,91	19,81	0,00184	—
„ isopropilico . .	13,98	$\mu \infty = 32$	—	—
„ isobutilico . .	—	circa 3	0,00078	0,0258
„ isoamilico . .	—	circa 2	0,00040	—
„ trimetilcarbinol	—	circa 0,5	—	—
„ allilico . . .	—	$\mu \infty = 32$	0,0297	0,0433
„ beozilico. . .		circa 2,5	0,0587	0,133
Acetone	128,01	$\mu \infty = 167$	0,0015	0,0608

Nelle esperienze del Menschutkin è l'alcool benzilico quello che ha la maggiore azione acceleratrice, mentre in esso la conducibilità del joduro solfinico è piccolissima: di più l'alcool allilico accelera più dell'etilico, mentre per la conducibilità si ha l'inverso: nelle mie esperienze poi, oltre la mancanza di parallelismo tra il comportamento degli alcool benzilico e allilico rispetto a quelli metilico ed etilico, abbiamo di più che per l'acetone, per il quale si ha la massima conducibilità, si ha invece il minimo di azione accelerante. Senza dubbio per avere, io credo, la massima sicurezza nei confronti sarà utile di fare le esperienze alla stessa temperatura: infatti, avendo ripetute alcune esperienze sulla formazione dell'joduro solfinico, ho potuto constatare che se ne forma una certa quantità anche a freddo e dalle poche che fino ad ora ho fatto appare che a bassa temperatura (18°) la formazione è maggiore per l'acetone che per l'alcool metilico, invertendosi così i risultati avuti a 100°.

Acetone; volume eguale a 18°.

Tempo in minuti	x percentuale di solfina formatasi	$\frac{x}{A-x}$	AC
720	4,34	0,0452	0,000064
1800	10,53	0,1176	0,000065

Alcool metilico; volume eguale a 18°.

2880	12,26	0,1397	0,000048

È evidente che, anche essendo del tutto vero che le proprietà stieno in correlazione, la temperatura può e deve avere un'influenza preponderante in casi simili a quelli che consideriamo. Ancorchè a temperatura ordinaria il prodotto della reazione sia fortemente dissociato nella soluzione può benissimo darsi che i due componenti non elettroliti abbiano bisogno di una certa temperatura per combinarsi, giacchè, è bene ricordarlo ancora una volta, la reazione non è accelerata perchè le sostanze che reagiscono sono più dissociate per azione del solvente, ma solo perchè, a reazione incominciata per la dissociazione elettrolitica, si ha un cambiamento

di equilibrio che determina una nuova formazione del prodotto. E d'altra parte, trattandosi di sostanze come il joduro solfinico che oltre alla dissociazione elettrolitica possono subire per opera del calore la dissociazione nei componenti non elettroliti, l'azione della temperatura può compensare e distruggere quella della dissociazione elettrolitica operata dal solvente. Tenuto conto di tutto questo e anche considerando che è sopratutto per l'acetone che il riavvicinamento subisce eccezione e che l'acetone si polimerizza ed entra facilmente in reazione con le diverse sostanze, io credo che i miei studi mostrino sempre più probabile che le proprietà in questione sieno veramente proprietà correlative e che soltanto differenze nelle proprietà fisiche dei solventi, nelle condizioni in cui si fanno i confronti, reazioni secondarie e via dicendo possono più o meno nascondere o invertire le relazioni.

Ma su questo argomento spero di ritornare e mi auguro che anche altri se ne occuperanno.

Riguardo ai valori di μ_∞ soltanto per l'acqua fu possibile di dedurlo con sicurezza, basandosi sulla legge di Kohlrausch: per gli altri solventi dovetti accontentarmi di calcolarlo così: nella espressione:

$$\frac{m^2}{v(1-m)} = k \quad \text{cioè} \quad \frac{\mu^2}{v\mu_\infty(\mu_\infty-\mu)}$$

k deve essere costante; quindi si deve avere:

$$\frac{\mu_v}{v\mu_\infty(\mu_\infty-\mu_v)} = \frac{\mu_{v_1}}{v_1\mu_\infty(\mu_\infty-\mu_{v_1})}$$

per mezzo di due esperienze si può così facilmente ricavare il valore di μ_∞; ordinariamente accoppiai a due a due le esperienze includendo sempre quella che si riferiva alla soluzione più diluita e presi poi il valore medio; quindi calcolai i valori $m = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ e quelli di k.

Anche Völlmer e Schlamp ricorsero ad artifizi simili.

Völlmer adottò una formola empirica con tre costanti, la quale afferma corrispondere benissimo alle esperienze il che non deve meravigliare perchè non ne prese in considerazione che quattro o cinque al più.

Lo Schlamp trovò i valori limiti per mezzo di una curva costruita in base a quattro esperienze e per mezzo della nota equazione

$$\mu_\infty = \mu - bm,$$

dove b è una costante e m il numero delle molecole in un litro di soluzione. Si può essere certi che tanto i valori di Völlmer come quelli dello Schlamp, quanto i miei non possono essere che numeri approssimativi.

Riguardo alla formula $\frac{m^2}{v(1-m)} = k$ ossia alla importantissima legge della diluizione, essa, come è noto e come fu già trovato dall'Ostwald, non si verifica affatto per le soluzioni acquose degli acidi e dei sali fortemente dissociati: ne abbiamo un esempio nel joduro di trietilsolfina in soluzione acquosa pel quale i valori k variano tra 0,015 ($v = 1024$) e 117 ($v = 32$). È certo che quanto più le sostanze in soluzione sono dissociate; ossia quanto più i valori di μ si avvicinano al valore di μ_∞ e tanto maggiormente gli errori di osservazione influiscono sui valori finali di k; basta un semplice sguardo alle formule per convincersene. Ma le divergenze di troppo sono superiori a quelle che possono derivare da simile causa e quindi non vi è dubbio trattarsi di vera e propria eccezione.

L' Ostwald a questo punto osserva che le cause possono essere due; o non è applicabile la legge della diluizione o il calcolo del coefficiente di dissociazione m in base alla conducibilità racchiude un errore: egli crede vera quest'ultima ipotesi, ma aggiunge che ancora non si è potuto stabilire dove sia questo errore.

Quanto agli altri solventi poco o nulla si sapeva sin qui.

Völlmer asserì che la legge non si verificava per le soluzioni negli alcool etilico e metilico, sebbene in alcuni casi i valori non sieno tanto discordanti, come per l'acetato di potassa

v	100 k
11,4	0,82
113	0,59
1120	0,47
3520	0,36

cosicchè l' Ostwald dice nel suo trattato che la legge è " nur in

erster Annäherung gültig „. Anche per le soluzioni propiliche esaminate dallo Schlamp trovo riportato nella memoria di Völlmer i seguenti numeri che si riferiscono all'joduro di sodio [1]

$$K-10^2 \qquad 2,[illegible]7 \qquad 1,79 \qquad 0,98 \qquad 0,64$$

che mostrerebbero un comportamento del tutto analogo che per le soluzioni acquose : i valori di K vanno continuamente diminuendo con l'aumentare della diluizione.

Il Wildermann, senza occuparsi di calcolare i valori di μ_∞, ricorse ad un altro metodo per vedere se la legga della diluizione si verificava in soluzioni nell'alcool etilico.

Noi abbiamo per la legge della diluizione

$$\frac{m^2}{v(1-m)} = \frac{m^2_1}{v_1(1-m_1)}$$

ossia

$$\frac{\dfrac{\mu^2_v}{\mu^2_\infty}}{v\left(1-\dfrac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)} = \frac{\dfrac{\mu^2_{v_1}}{\mu^2_\infty}}{v_1\left(1-\dfrac{\mu_{v_1}}{\mu_\infty}\right)}$$

da cui

$$\frac{\mu^2_{v_1}}{\mu^2_v} = \frac{\mu_\infty-\mu_{v_1}}{\mu_\infty-\mu_v}\cdot\frac{v_1}{v}$$

Osa, dall'andamento dal rapporto $\frac{\mu^2_{v_1}}{\mu^2_v}$ si può, sino ad un certo, punto concludere sulla applicabilità o no della legge.

Prima di tutto per sostanze pochissimo dissociate per le quali le μ_v sono assai piccole in confronto delle μ_∞ si avrà che $\frac{\mu_\infty-\mu_{v_1}}{\mu_\infty-\mu_v}$ sarà pochissimo differente dall'unità e quindi presso a poco $\frac{\mu^2_{v_1}}{\mu^2_v} = \frac{v_1}{v}$.

Per le altre sostanze se $v_1 > v$, $\mu_{v_1} > \mu_v$ e quindi $\frac{\mu_\infty-\mu_{v_1}}{\mu_\infty-\mu_v} < 1$ e

[1] Nella memoria dello Schlamp pubblicata nel Zeitschrift für physik. Chemie non trovo che egli siasi occupato di calcolare i valori di k por le soluzioni propiliche. Probabilmente i numeri citati dal Völlmer si riferiscono alla Inaugural Dissertation dello Schlamp stesso che io non ho anoora avuta sott'occhio.

perciò $\frac{\mu^2 v_1}{\mu^2 v} < \frac{v_1}{v}$, ossia il rapporto $\frac{\mu^2 v_1}{\mu^2 v}$ dovrà mantenersi sempre minore di $\frac{v_1}{v}$. Quanto poi alle variazioni dei valori $\frac{\mu^2 v_1}{\mu^2 v}$, il Wildermann dice le seguenti parole: " nelle soluzioni più concentrate, " sino a che la sostanza è ancora poco dissociata, noi otterremo " esperimentalmente per $\frac{\mu^2 v_1}{\mu^2 v}$ (per $v_1 < v$) un valore che non differirà molto dal valore $\frac{v_1}{v}$; con l' ulteriore diluizione e dissocia- " zione progredita della sostanza i valori trovati esperimentalmente " per $\frac{\mu^2 v_1}{\mu^2 v}$ differiranno sempre più dai valori $\frac{v_1}{v}$ e cioè saranno " sempre più piccoli ".

A me veramente non sembra che l'andamento nelle variazioni dei valori di $\frac{\mu^2 v_1}{\mu^2 v}$ debba essere sempre quello ammesso dal Wildermann : credo che l'andamento possa essere regolare o non regolare a seconda dei casi anche per le soluzioni acquose di cui conosciamo bene le variazioni di conducibilità : ciò non dimostra la non esistenza della legge della diluizione, come l'andamento regolare non ne dimostra forse l' esistenza. Infatti prendiamo il caso di un sale in cui i due joni abbiano ciascuno la valenza 1 : allora la distanza dai valori limiti sarà (1) :

d	32	64	128	256	512	1024
v	14	11	8	6	4	3

il rapporto $\frac{\mu\infty - \mu v_1}{\mu\infty - \mu v}$ che determina le variazioni del rapporto $\frac{\mu^2 v_1}{\mu^2 v}$ diventa $\frac{\mu\infty - (\mu - dv_1)}{\mu\infty - (\mu - dv)}$ ossia $\frac{dv_1}{dv}$ e quindi successivamente

$\frac{3}{4}$	$\frac{4}{6}$	$\frac{6}{8}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{11}{14}$
0,75	0,67	0,75	0,73	0,79

(1) G. Bredig, " Beiträge zur Stöchiometrie der Jonenbeweglichkeit ", Zeitschrift für physikalische Chemie Bd. XIII, pag. 191. Anno 1894. Tavola a pagina 198.

Come è facile vedere le variazioni del rapporto $\frac{\mu^2_{v_1}}{\mu^2_v}$ non potrebbero essere regolari, piuttosto si avranno dei numeri assai vicini fra di loro.

Si verrebbe a concludere che per tali sali la legge della diluizione non è applicabile: realmente la maggior parte non la seguono, ma si verrebbe a concludere che il non verificarsi non dipende dal non essere sicuri i valori di m, ma propric dalle variazioni dei valori di μ con la diluizione.

Del rimanente basta fare alcuni calcoli per gli acidi che pure obbediscono alla legge per accorgersi che ordinariamente i valori $\frac{\mu_\infty - \mu_{v_1}}{\mu_\infty - \mu_v}$ sono poco distanti fra loro, ma non subiscono variazioni progressive. E finalmente non bisogna dimenticare che l'espressione $\frac{\mu_\infty - \mu_{v_1}}{\mu_\infty - \mu_v}$ è identica all'altra $\frac{dv_1}{dv}$ e che per conseguenza, per sostanze molto dissociate quando siamo vicini al limite, i valori $\frac{dv_1}{dv}$ sono del tutto incerti, cosicchè mentre $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ è sempre >1 il valore che dovrebbe corrispondere $\sqrt{\frac{\mu_\infty - \mu_{v_1}}{\mu_\infty - \mu_v} \cdot \frac{v_1}{v}}$ se si calcola si può trovare <1.

Anche per le soluzioni acquose non potremmo dare al criterio proposto dal Wildermann una grande importanza, trattandosi poi di soluzioni in altri solventi pei quali non sappiamo quasi nulla per ora sui valori limiti, mi sembra che proprio nulla possiamo dire sull'andamento dei valori $\frac{\mu^2_{v_1}}{\mu^2_v}$: solo che essi debbono mantenersi inferiori a $\frac{v_1}{v}$, la qual cosa però non basta ad affermare che sia applicabile la legge della diluizione.

Ora il Wildermann trovò che ciò avveniva per l'acido tricloroacetico in soluzione alcoolica, pel quale anche i valori $\frac{\mu^2_{v_1}}{\mu^2_v}$ presentavano l'andamento regolare di cui egli parla; mentre per l'acido dicloroacetico, già per concentrazioni non troppo piccole, i valori $\frac{\mu^2_{v_1}}{\mu^2_v}$ sono maggiori assai di quelli $\frac{v_1}{v}$, il che non si può accordare con la legge della diluizione.

Disgraziatamente il Wildermano, che si proponeva come fu detto tutt' altro scope nei suoi pregevolissimi lavori, non esaminò che l'acido tricloroacetico, l'acido dicloroacetico e l'acido resorcilico che pare non segna la legge, giacchè :

$$\frac{\mu^2_{v_1}}{\mu^2_v} = 1,496 \ (v_1 = 38,44 \quad ; \quad v = 25,63)$$

mentre

$$\sqrt{\frac{v_1}{v}} = 1,225.$$

Vediamo adesso i resultati da me ottenuti. I rapporti $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ sono dati nella 1ª tabella: il valore $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$ è sempre lo stesso cioè : $\sqrt{2} = 1,414$.

Quanto ai valori di k sono riassunti nel seguente specchietto. (Tabella III).

TABELLA III.

V	Acqua		Alcool metilico		Alcool etilico		Alcool propilico normale		Alcool isopropilico		Alcool allilico		Acetone	
	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k
16	0,787	0,181	0,449	0,0228	0,324	0,0097	0,243	0,0049	0,221	0,0039	0,491	0,029	0,276	0,0066
32	0,821	0,117	0,522	0,0178	0,389	0,0076	0,296	0,0039	0,270	0,0031	0,572	0,024	0,355	0,0061
64	0,869	0,090	0,589	0,0132	0,472	0,0066	0,364	0,0033	0,342	0,0024	0,709	0,027	0,439	0,0054
128	0,908	0,070	0,658	0,0099	0,569	0,0059	0,445	0,0028	0,403	0,0021	0,840	0,034	0,549	0,0052
256	0,928	0,043	0,720	0,0073	0,661	0,0050	0,543	0,0025	0,500	0,0019	0,889	0,028	0,649	0,0047
512	0,935	0,026	0,793	0,0059	0,768	0,0048	0,650	0,0024	0,635	0,0021			0,766	0,0049
1024	0,944	0,015	0,898	0,0077	0,877	0,0061	0,762	0,0024						

Come è noto i valori k sono costanti solo per piccole concen-

trazioni e differiscono più o meno per concentrazioni più forti: ordinariamente si calcolano da μ_{32}.

Perciò che riguarda i valori $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ riportati nella tabella I per nessuna delle soluzioni da me esaminate si ha il fatto che $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v} > \sqrt{\frac{v_1}{v}}$: i valori $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ per ogni soluzione variano assai poco fra di loro e di solito senza regolarità alcuna.

Quanto ai valori k la legge non è affatto applicabile per le soluzioni acquose come già si sapeva: per le soluzioni in alcool metilico siamo ancora lontani dalla costanza; ma nondimeno le variazioni non sono che nel rapporto di 1 a 2,25, mentre in quelle esperienze del Völlmer citate dall'Ostwald e per le quali egli dice che la legge è — " nur in erster Annäherung gültig " — sono nel rapporto di 1 a 2,28.

Per gli altri solventi, non escluso l'acetone, possiamo dire che la legge vale: certo i numeri non sono dei migliori, ma bisogna tener conto che il metodo adottato non è il più esatto che poteva adoperarsi, che la preparazione di solventi organici purissimi è assai meno sicura che la purificazione dell'acqua e finalmente che i valori di μ_∞ non possono considerarsi, pel modo col quale sono stati calcolati, che quali numeri approssimativi. Tenuto conto di tutto questo mi pare che si possa ritenere dimostrato che la legge della diluizione si applica anche ai solventi differenti dall'acqua.

Non dubito che esperienze indirizzate direttamente a questo scopo non debbano confermare questo resultato.

Potremo dalla conducibilità molecolare dedurre il grado di dissociazione trattandosi di solventi diversi dall'acqua? Il joduro solfinico apparirebbe, come si vede, fortemente dissociato nei varii solventi: quasi ugualmente in tutti per diluizioni forti ed allora poco meno che nell'acqua. D'altra parte i valori di μ_∞, ed anche i valori di μ_{1024}, se vogliamo prescindere dai primi, sono differentissimi fra di loro: maggiori che nell'acqua per l'alcool metilico e l'acetone, minori per gli altri solventi. Che tali valori non debbano essere uguali si comprende: la viscosità diversa dei liquidi ed altre simili cause ne possono essere la spiegazione, ma che sieno così enormemente diversi sembra del tutto strano. Ho cercato di risolvere la questione esaminando a quali resultati, riguardo alla

dissociazione del joduro solfinico, si giungeva col metodo ebullioscopico; ma, stante la facile scomponibilità del composto per azione del calore, non ho potuto esperimentare che sulle soluzioni di quei liquidi che bollono a temperatura più bassa, cioè: alcool metilico, acetone; per l' alcool etilico, appunto per la ragione sopra detta, mentre nel principio della determinazione il termometro saliva avvicinandosi all'innalzamento termometrico richiesto scendeva poscia, invece di mettersi in equilibrio, per la prolungata ebullizione, e questo specialmente per le soluzioni più concentrate, sino alla meta dell'innalzamento teorico richiesto per un peso molecolare semplice. Per l' alcool propilico normale, poi, il quale bolle a temperatura ancora più elevata, dopo un primo accenno ad un innalzamento, il termometro scendeva per la soluzione del joduro di trietilsolfina parecchi decimi di grado al di sotto del punto d' ebullizione dell'alcool propilico normale senza che la pressione barometrica fosse cambiata.

Ecco ora i risultati avuti per l' acetone e per l'alcool metilico e per l'alcool etilico nelle prime letture.

Solvente	Concentrazione	Innalzam. termometrico	Coefficiente d'innalz.	Innalzam. molecolare per $JS(C_2H_5)_3$	Innalzam. teorico
Acetone	3,257	0°,22	0,070	16,48	16,7
"	4,958	0 ,295	0,059	14,68	"
Alcool metilico	4,283	0 ,19	0,044	10,82	9,20
" "	8,009	0 ,34	0,042	10,33	"
Alcool etilico	2,814	0 ,12	0,042	10,33	11,5

Sembrerebbe che i numeri non lasciassero dubbio in proposito e che la sostanza non fosse affatto dissociata : nondimeno bisogna notare : 1° che la concentrazione è assai forte , circa il doppio e anche più di quello che sarebbe richiesto per $v = 8$; 2° che gli innalzamenti termometrici sono assai piccoli. D'altra parte però le esperienze essendosi fatte a temperatura più elevata la dissociazione in tutti i casi dovrebbe essere probabilmente aumentata : ed il fatto di ottenere numeri così vicini al normale lascia sorgere dubbio fondato che la teoria della dissociazione elettrolitica non vada qui d'accordo con ciò che si deduce dalla applicazione delle leggi di van't Hoff.

Tentai di applicare il metodo di Will e Bredig; ma non ne ebbi resultati soddisfacenti e mi propongo quindi di ricorrere alla determinazione diretta dello abbassamento nella tensione di vapore eseguendo le esperienze alla temperatura di 25°.

Io credo però tenuto conto di tutto che non sempre sia giusto dopo aver dedotto il valore di μ_∞ di calcolare i valori di m, anche quando bene inteso le μ_v abbiano un andamento tale che accenni ad un limite e che le variazioni per soluzioni estremamente diluite sieno tali da autorizzare l'estrapolazione; anche quando poi coi numeri adottati si abbia la costanza dei valori di k.

Mi sembra ben possibile che in certi determinati casi soltanto una parte delle molecole subisca la dissociazione elettrolitica anche per diluizioni infinitamente grandi e che l'equilibrio si stabilisca tra un certo numero di molecole dissociate, ossia tra i loro joni e un certo numero di molecole non dissociate e forse anche di molecole più complesse: supponiamo di considerare 100 molecole; può darsi che l'equilibrio finale sia raggiunto quando ci sono 10 molecole dissociate negli joni, 30 non dissociate e 30 molecole doppie e così via.

Si spiegherebbero così le divergenze, tra i valori di i dedotti dai metodi crioscopici e ebullioscopici e quelli dedotti dalla conducibilità e le forti differenze tra i valori di μ_∞ per i diversi solventi. Il Wildermann svolse nello scorso anno con molta ampiezza ed acume delle considerazioni analoghe a queste (1).

La determinazione dei valori di μ_∞ con metodi indipendenti da quelli di μ_v potrà decidere la questione a cui ho accennato.

Mi resta da mettere in evidenza alcune relazioni che sembrano esistere tra i valori di μ_v per i differenti solventi: facendo il rapporto dei valori di μ_v per una stessa diluizione e accoppiando a due a due i liquidi esaminati si hanno dei numeri presso a poco costanti: eccezione si ha comparando l'alcool metilico e l'acetone con l'acqua, si avrebbe $\frac{\text{Acqua}}{\text{Alcool metilico}}$, $\frac{\text{Acqua}}{\text{Acetone}} > 1$ e poi da una certa diluizione in là < 1.

(1) " Die nichtelecktrolytische Dissociation in Lösungen ". Berl. Berichte XX [2], 1773. — " Die nichtelecktrolytische elektrolitisch Dissociation in Lösungen ". Ber. XX [3], 2881. Anno 1893.

Nella serie degli alcool per ogni aumento di CH_2 nel solvente si ha presso a poco lo stesso rapporto, mentre delle sensibili differenze si hanno quando si tratta di paragoni fra composti non saturi o fra alcooli primari e secondari o fra isomeri.

TABELLA IV.

	$v=16$	$v=32$	$v=64$	$v=128$	$v=256$	$v=512$	$v=1024$
Alcool metilico / Alcool etilico	3,43	3,34	3,09	2,87	2,70	2,58	2,[illegible]4
Aloool etilico / Alcool propilico nor.	2,77	2,59	2,69	2,65	2,52	2,43	2,89
Alcool propilico nor. / Alcool isobutilico	2,68	3,69	—	—	—	—	—
Alcool isobutilico / Alcool isoatnilico	2,64	2,10	2,10	—	—	—	—
Alcool propilico / Alcool isopropilioo	1,30	1,30	1,32	1,30	1,29	1,21	—
Alcool etilico / Alcool allilico	1,11	1,14	1,12	1,14	—	—	—
Alcool etilico / Alcool isopropilico	3,60	3,52	3,57	3,46	3,15	2,94	
Acetone / Alcool allilioo	2,93	3,23	3,23	3,40	3,81		
Acqua / Alcool metilico	1,40	1,26	1,18	1,11	1,02	0,94	0,84
Acqua / Acetone	1,83	1,49	1,27	1,06	0,91	0,78	

Tutto questo è importante, secondo me, perchè lascia supporre che con studii più estesi si potrà prevedere la conducibilità di una sostanza ad una data diluizione in diversi solventi.

Accennerò qui di sfuggita che l'ipotesi del Völlmer che cioè con l'aumentare del peso molecolare del solvente la conducibilità limite diventa più piccola non è giustificata: al più potrà avverarsi ove si comparino che termini omologhi di una stessa serie.

Finalmente debbo accennare a due relazioni che mi sembrano di un certo interesse tra i valori di μ_v per diluizioni molto forti ed i coefficienti d'attrito interno e la costante dielettrica dei solventi.

Solventi	Coefficienti d'attrito a 20° (1)	Costanti dielettriche (2)	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	μ_∞
Acqua	56,2	—	99,30	100,57	101,6	107,6
Alcool metilico . .	34,4	35,364	96,56	106,25	120,39	134,0
" etilico. . .	68,9	26,493	35,67	41,19	47,33	54,0
" propilico nor.	125,7	22,472	14,12	16,91	19,81	26,0
" isopropilico .	137,1	—	10,99	13,98	—	22,0
" isobutilico .	227,4	18,739	—	—	—	3,0
" isoamilico .	251,6	16,673	1,96	—	—	2,0
" allilico . .	92,0	—	28,45	—	—	32,0
Acetone.	22	—	108,43	128,01	—	167,0

Non vi è dubbio che vi è una perfetta correlazione tra i valori limiti della conducibilità molecolare ed i coefficienti d'attrito interno e le costanti dielettriche dei solventi: quest'ultima relazione è stata già prevista dal Nernst [3]. Quanto alla prima lo Schlamp aveva fatto notare che

$$\frac{\mu_\infty \text{ (alcool etilico)}}{\mu_\infty \text{ (alcool propilico)}} = \frac{\text{Attrito interno (alcool propilico)}}{\text{Attrito interno (alcool etilico)}};$$

una simile relazione quantitativa non si verifica affatto nel caso

(1) Landolt-Börnstein, Tabellen 2ª edizione, pag. 289 (valori dati da Pribram Handl e Gartenmeister.

(2) Landolt und Jahn, Zeitschrift für physikalische Chemie T. X, pag. 289. Anno 1892.

(3) W. Nernst, " Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgevicht. " Zeitschrift f. phys. Chem. XII, 531. Anno 1894.

mio; giacchè pel solito i rapporti delle conducibilità sono assai maggiori dei rapporti inversi dei coefficienti d'attrito.

Mi propongo di seguitare ed estendere queste ricerche [1].

Padova. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Settembre 1894.

Sopra una reazione colorata del carbazolo;

nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 23 ottobre 1894*).

Il carbazolo ha una certa facilità a dare delle reazioni colorate. Rammenterò che il carbazolo sciolto in acido solforico dà una colorazione verde con l'acido nitrico, con l'acido cromico ecc., con gli ossidanti in genere.

S. Hooker [2] mostrò come il carbazolo presentasse alcune delle reazioni colorate del pirrolo, per esempio: la reazione della scheggia d'abete; la reazione azzurra con l'isatina e acido solforico; la reazione col benzochinone, per la quale si ottengono due sostanze coloranti, una violacea e l'altra verde. Tutte queste però non sono altro che reazioni qualitative e non è a mia conoscenza che per giudicare della loro natura chimica si abbiano altri criterii oltre a quelli forniti dalle analogie.

L'unica sostanza colorante derivata dal carbazolo e un po' studiata è il blù di carbazolo avuto da Suida [3] fondendo rapidamente acido ossalico e carbazolo.

Questa sostanza colorante secondo il suo scopritore avrebbe ca-

(1) Mentre questa Memoria era in corso di stampa è comparso un importantissimo lavoro del Prof. A. Piccini, " Sulle soluzioni di cloruro cromico verde $CrCl_3 . 6H_2O$ " (Orosi, Ottobre 1894). Il Prof. Piccini col metodo ebullioscopico troverebbe che il cloruro cromico verde è fortemente dissociato nell'alcool metilico, quasi quanto nell'acqua, il che si accorderebbe completamente colle esperienze da me fatte. Invece nell'acetone il cloruro stesso sembrerebbe non dissociato.

(2) Berichte XXI, pag. 3299.

(3) Berichte XII, pag. 1403.

rattori acidi e basici. Acidi perchè sciolto il blù di carbazolo in alcool per aggiunta di potassa alcoolica si precipita un sale potassico che con l'acqua si scompone ridando il corpo blù; basici perchè mostra facile solubilità nei solventi e pel passaggio della colorazione in un blù intenso per l'aggiunta di un acido, inoltre perchè dà un cloroplatinato, che all'analisi però non corrispose alla formola calcolata.

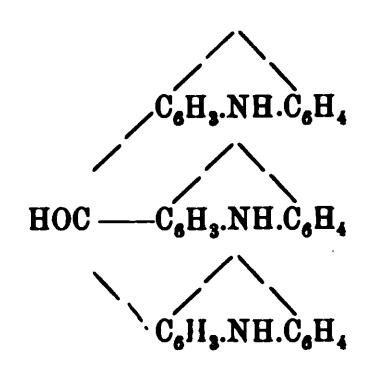
Per questa e per altre ragioni Suida credette essere il blù di carbazolo un'anidride di un carbonilcarbazolo della formola

$$\begin{array}{l} C_6H_6—CO \\ \vert \quad\quad\ \vert \\ C_6H_3—NH \end{array}$$

la quale nei sali si trasformava nell'altra seguente:

$$NH_2—C_6H_4—C_6H_4—COOK$$

cercando così di spiegare il carattere acido.

Bamberger e Müller [1] in seguito all'analogia esistente fra il carbazolo e la difenilammina e alla formazione del blù di difenilammina con lo stesse processo col quale si forma il blù di carbazolo conclusero con l'assegnare al blù di carbazolo la formola di un derivato del trifenilmetano

quantunque i risultati delle analisi riportati dagli autori in appoggio della loro formola, in causa della grande difficoltà di purificazione della sostanza e della enorme difficoltà di bruciare completamente, sieno più distanti di quelli trovati da Suida.

[1] Berl. Ber. XX, pag. 1903.

Io esporrò in questa Nota una reazione che permette di ottenere una bella sostanza violaceo-bluastra, la quale, come vedremo, ha alcuni caratteri comuni col blù di carbazolo, sebbene ne sia diversa.

La reazione avviene fra l'aldeide salicilica e il carbazolo in presenza d'acido solforico concentrato.

La condensazione fra il carbazolo e la formaldeide venne fatto da Pulvermacher e Loeb [1] i quali ottennero il metilencarbazol

$$CH_2 \langle \begin{matrix} N \, . \, (C_{12}H_{18}) \\ N \, . \, (C_{12}H_{18}) \end{matrix}$$

che è una sostanza debolmente basica che con acido cloridrico a 100° in tubi chiusi non si scompone, ma dà una sostanza blù non studiata dagli autori.

Mazzara e Leonardi avevano già prima ottenuto un prodotto di condensazione tra l'aldeide benzoica e i' ammido carbazolo; ma lo studio di detta sostanza mostrò che si trattava del benzilidenammidocarbazol, che cioè l' ammido gruppo era quello che era entrato in reazione con l'ossigeno aldeidico e non l' imido grappo dell'ammidocarbazol.

Io ho tentato dapprima in varii modi di far reagire l' aldeide salicilica e il carbazolo senza intervento di altra sostanza, ma sempre invano. La reazione avviene invece abbastanza facilmente in presenza di acido solforico concentrato; ma le enormi difficoltà della purificazione mi hanno impedito di farne uno studio completo. Espongo dunque i tentativi fatti in questo senso perchè mi pare che traccino abbastanza la strada e mi riservo a migliore occasione di ritornare sull'argomento.

Scaldando a b. m. per pochi minuti una molecola di aldeide salicilica per due molecole di carbazol col doppio del loro peso di acido solforico concentratissimo si ha una massa colorata intensamente in un bell'azzurro violaceo. Se l' acido solforico non è monoidrato il riscaldamento va prolungato per circa venti minuti a bagno ad olio a 110°; in questo caso si passa tutta la gamma dei colori dal rosso ciliegia, al violaceo, all' azzurro. Si ha un indizio che la reazione è completa quando una porzioncina del prodotto della reazione si scioglie completamente in acqua comunicandole la sua colorazione caratteristica. Allo scopo di avere un'idea sul-

(1) Berichte XXV, pag. 2766.

l'andamento della reazione, trattai la massa con acqua, filtrai e distillai al vapor di acqua: nel distillato non ebbi che tracce di acido salicilico e di carbazolo inalterato. La soluzione intensamente colorata rimasta nel pallone diluita con molta acqua venne saturata a caldo con $BaCO_3$, corrispondente alla quantità di H_2SO_4 aggiunto.

La massa si scolora in gran parte solo rimane colorata leggermente in rossiccio; ma basta la più piccola aggiunta di un acido minerale perchè riapparisca l'intensa colorazione azzurro-violaceo di prima.

Il sale baritico ottenuto per evaporazione della sua soluzione acquosa non aveva un aspetto molto rassicurante per una sostanza da sottoporsi all'analisi, tuttavia come punto di partenza vi feci una determinazione di bario.

Gr. 0,8552 di sale seccato a 110°, diedero gr. 0,4028 di solfato di bario.

Cioè per 100:

	trovato
Ba =	27,81

Sciolto nuovamente in acqua e precipitata frazionatamente la soluzione con alcool ebbi:

I. frazione.

Da gr. 0,7808 di sale diedero gr. 0,3694 di solfato baritico.

II. frazione.

Da gr. 0,5354 di sale diedero gr. 0,2426 di solfato baritico.

Per 100:

	I.	II.
Ba =	27,85	27,85

Cristallizzando invece frazionatamente i due precipitati ridisciolti in acqua ottenni:

Parte meno solubile. — I. frazione. — Sulla stessa porzione si determinò il bario e lo solfo.

Gr. 0,4294 di sostanza diedero gr. 0,2140 di solfato baritico per ossidazione col metodo di Carius e altri gr. 0,2090 di solfato baritico dopo aggiunta di cloruro di bario.

Perciò si calcola per 100 :

	trovato	calcolato per $(C_{12}B_{17}N_2S_2O_6)Ba$
Ba =	29,27	29,65
S =	13,53	13,85

Questo dunque sarebbe il sale baritico dell' acido carbazoldisolfonico già descritto da Graebe e Glaser ([1]) e da J. Bechhald ([2]).

II. frazione. — Asciugato a 110^0 fino a costanza di peso.

Gr. 0,4980 di sale diedero gr. 0.2240 di solfato baritico.

Cioè per 100 :

Ba = 25,66

Questa frazione è probabilmente un miscuglio di sale dell'acido monocarbazolsolfonico e dicarbazolsolfonico per i quali si esigerebbe $^0/_0$ Ba 21,78 per il primo e 29,65 per il secondo.

La formazione dell'acido monocarbazolsolfonico allo stato di miscuglio col dicarbazolsolfonico venne già osservato da Bechhold ([3]).

Nelle frazioni successive il percentuale di bario va sempre diminuendo.

Dalle ultime porzioni più solubili le ultime frazioni all' analisi diedero :

I. frazione.

Gr. 0,1654 di sale diedero gr. 0,0584 di solfato di bario.

II. frazione.

Gr. 0,3200 di sale diedero gr. 0,0994 di solfato baritico.

Cioè per cento :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{31}H_{30}O_7N_2S_2Ba$
Bario	20,73	18,26	18,69

Il sale baritico così ottenuto è solubilissimo nell'acqua e la sua soluzione è incolora o quasi, mentre si colora intensamente cogli acido solforico, cloridrico ecc.

([1]) Annal. Chem. e Pharm. CLXIII, 347.

([2]) Berichte XXIII, 2144.

([3]) Loco citato.

Qualche prova per determinare il peso molecolare col metodo crioscopico non diede alcun risultato, perchè non si ha quasi abbassamento termometrico delle soluzioni acquose.

Facendo il sale di piombo per neutralizzazione del prodotto di reazione con carbonato di piombo non si riesce a separare il metallo con l'idrogeno solforato, mentre la precipitazione avviene completa col solfuro ammonico.

Precipitando invece ia soluzione del sale baritico con la esatta quantità di acido solforico si ha per evaporazione della soluzione la sostanza colorante sotto forma di una polvere rosso-bruna con riflessi come metallici e senza alcuna traccia di forma cristallina: contiene molto solfo. È solubilissima nell'acqua, nell'alcool, insolubile in etere e nel benzolo. Dalla sua soluzione acquosa si può fissare molto bene sulla seta mordenzandola con tartrato d'antimonile e potassio; anche la lana fissa la sostanza colorante, ma meno della seta.

Cercai di avere un cloroplatinato, ma non mi riuscì di ottenerlo.

Le soluzioni alcooliche della sostanza colorante precipitano con soluzione alcoolica di potassa dando un sale potassico verdognolo, solubile in acqua senza colorazione.

Le grandi difficoltà incontrate nella purificazione del prodotto, la presenza degli acidi carbazolsolfonico, il fatto riscontrato da tutti gli sperimentatori che si occuparono di questioni analoghe, della straordinaria resistenza alla combustione di queste sostanze, non mi hanno permesso di estendere maggiormente le ricerche sopra la natura di questa sostanza colorante; però mi riservo di ritornarvi sopra.

Padova. Istituto di chimica generale della R. Università. Settembre 1894.

Sul polimerico dell'epicloridrina;

di E. PATERNÒ.

In una nota pubblicata alcuni mesi addietro insieme al prof. V. Oliveri [1] abbiamo riportato con riserva alcune determinazioni crioscopiche da me fatte nel 1889 allo scopo di determinare il peso molecolare del polimero dell'epicloridrina, e nel trascrivere le quali evidentemente dovette incorrersi in qualche errore. Ho creduto perciò necessario di ripetere tali esperienze, ed anzi ho determinato il peso molecolare del polimero dell'epicloridrina col metodo crioscopico, in soluzione nella benzina, e nell'acido acetico, e col metodo ebulliometrico in soluzione benzolica.

Il polimero dell'epicloridrina fu preparato come è indicato nella cennata nota. Una porzione (A) fu purificata sottoponendo il prodotto all'azione prolungata del vapor d'acqua per eliminare l'epicloridrina che conteneva, un'altra porzione (B) fu invece purificata sciogliendo il prodotto, prima ben lavato con soluzione di carbonato sodico ed acqua, in alcool, filtrando, svaporando l'alcool, riscaldando per un quarto d'ora a 130°, e finalmente abbandonandolo nel vuoto sopra l'acido solforico per parecchi giorni.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. Porzione A. Gr. 0,3752 di sostanza diedero gr. 0,5438 di AgCl, ossia gr. 0,1345 di cloro;

II. Porzione B. Gr. 0,4645 di sostanza diedero gr. 0,6668 di AgCl, ossia gr. 0,1654 di cloro.

E per 100 parti:

	trovato		calcolato per C_3H_5OCl
	I.	II.	
Cloro	35,94	35,60	38,37

Si vede adunque che il prodotto non era purissimo, del resto cosa difficile a conseguirsi.

[1] Gazz. chim. t. XXIV, parte I, pag. 305.

Per il peso molecolare si ebbero i risultati seguenti :

I. *Determinazioni crioscopiche in benzina.*

Porzione A :

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
1,847	0°,220	0,119	11,007	420,17
8,805	0 ,390	0,103	9,527	—
7,922	0 ,695	0,088	8,140	—
13,252	0 ,830	0,062	5,735	—
22,914	1 ,300	0,057	5,272	—
35,557	1 ,640	0,046	4,255	1086,9

Porzione B :

2,017	0°,220	0,109	10,082	458,71
6,657	0 ,585	0,088	8,140	—
12,484	0 ,895	0,072	6,660	—
24,283	1 ,46	0,060	5,55	—
44,646	2 ,13	0,047	4,337	1063,83

II. *Determinazioni crioscopiche in acido acetico.*

Porzione A :

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare	Peso molecolare
2,395	0°,30	0,125	11,56	312,

Porzione B:

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente di innalzamento	Innalzamento molecolare	Peso molecolare
1,213	0°,14	0,115	10,637	339,13
4,124	0 ,425	0,103	9,527	—
8,919	0 ,84	0,094	8,695	—
20,842	1 ,84	0,088	8,140	—
37,716	3 ,185	0,082	7,585	475,61

III. *Determinazioni ebulliometriche in benzina.*

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente di innalzamento	Innalzamento molecolare	Peso molecolare
0,67	0°,033	0,069	181,30	550
1,92	0 ,140	0,072	266,40	367
2,99	0 ,200	0,066	244,20	400
5,98	0 ,268	0,067	247,90	397
5,29	0 ,380	0,071	259,00	372

I pesi molecolari sono stati calcolati scegliendo 50 per costante della benzina, e 39 per l'acido acetico.

Il peso molecolare dell'epicloridrina C_3H_5ClO è 92,5 e perciò si ha per

$(C_3H_5ClO)_3$ 277,5
$(C_3H_5ClO)_4$ 370,0
$(C_3H_5ClO)_5$ 462,5

Confrontando questi numeri con i risultati ottenuti mi sembra che possa prima di ogni altro escludersi che si tratti di un polimero trimolecolare dell'epicloridrina; tutto fa invece supporre che il polimero sia invece tetramolecolare e corrisponda perciò alla formola $C_{12}H_{20}Cl_4O_4$.

Una conseguenza importante che si trae dal comportamento crioscopico di questa sostanza in soluzione benzolica,si è che essa ha funzione marcatamente alcoolica. Il peso molecolare che è di poco più di 400 per una concentrazione di circa il 2 $^0/_0$ sale rapida-

mente e perviene a più di 1000 per una concentraaione del 35 %.
Questo comportamento, come è stato provato da me fino dal 1889 e recentemente confermato da K. Auwers è caratteristico delle sostanze a funzione alcoolica e può servire alla loro diagnosi.

In quanto alla costituzione di questo polimero dell'epicloridrina per le difficoltà di averlo completamente puro e per la natura dei derivati che fornisce non sono in grado, per ora, di potere aggiungere gran cosa.

Dirò soltanto che il cloro che esso contiene si presta facilmente al doppio scambio. L' epicloridrina trattata con potassa alcoolica fornisce quantitativamente l'etere bietilico della glicerina

$$CH_2 . OC_2H_5 . CH . OH . CH_2 . OC_2H_5 ,$$

il polimero reagisce similmente, già a freddo, con la potassa alcoolica al 10 %; si separa abbondantemente del cloruro potassico, e resta in soluzione nell' alcool un olio che distilla alla pressione ordinaria fra 250 e 300° scomponendosi un poco. Questa sostanza non è però affatto prima di cloro, del quale non perde le ultime tracce nemmeno per la ebollizione con un eccesso di potassa alcoolica. Il prodotto da me ottenuto conteneva ancora

1,47 % di cloro.

Esso è però, senza dubbio, un derivato ossietilico.

Una determinazione di ossietilie fatta col metodo di Zeisel fornì

52,68 % di OC_2H_5.

Però è chiaro che in questa determinazione il joduro di argento doveva contenere del cloruro, proveniente dal cloro tuttora contenuto nella sostanza. Non è quindi improbabile che si tratti di un composto

$$C_{12}H_{20}(OC_2H_5)_4O_4$$

per il quale si calcola

44,11 % di OC_2H_5.

Roma. Istituto Chimico.

Sulle soluzioni di cloruro cromico verde $CrCl^3.6H^2O$;

di A. PICCINI.

Con le nuove teorie delle soluzioni desta speciale interesse lo stato in cui si trovano, nei sali minerali, gli alogeni ed i residui alogenici, che non sono in grado di reagire con i reattivi loro propri. Ho studiato, per ora, il caso del cloruro cromico verde, come quello che per la sua semplicità si prestava bene a vedere in quali condizioni precise le soluzioni avevano tutto o parte del cloro precipitabile dai sali di argento, e con quali altre proprietà si trovava in relazione questo fatto.

Si sa che il cloruro cromico verde, in soluzione acquosa, dà col nitrato di argento soltanto $^2/_3$ del cloro in principio; l'altro terzo si separa a mano a mano, quando siasi aggiunta la quantità voluta di nitrato di argento, ma *il colore verde va allora a poco a poco cambiandosi in violetto.* D'accordo con questo fatto sta l'altro che l'abbassamento del punto di congelamento dell'acqua prodotto dal cloruro verde è minore (1) di quello prodotto dal cloruro violetto, come se questo ultimo contenesse un maggior numero di joni. La determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni acquose dei due cloruri ci conferma in tali ipotesi; anzi permette di seguire a passo a passo la trasformazione del cloruro verde in violetto, in seno all'acqua, e di calcolare dalla aumentata conducibilità la quantità di sale verde che si cambia in violetto (2).

Anche il solfato cromico presenta, nelle sue modificazioni verde e violetta, fenomeni analoghi: dalle soluzioni acquose di quello violetto si precipita col cloruro di bario tutto lo SO^4, dalle soluzioni verdi invece soltanto una parte. Le esperienze quantitative non dettero finora risultati esatti come per il cloruro; ma non c'è dubbio che il fenomeno è dello stesso genere.

Per quel che si riferisce al cloruro cromico verde io ho constatato che non solo il nitrato di argento, ma anche altri sali argentici come il solfato, il lattato, l'acetato precipitano dalle sue soluzioni

(1) Marchetti, Gazz. chim. XXII, 375. Speransky, Giornale della Società fisico-chimica russa XXV [2], 1.

(2) Speransky, ibid. XXV [2], 2.

acquose soltanto i due terzi del cloro nel primo momento: e il liquido va a mano a mano diventando violaceo e continua ad intorbidarsi per molto tempo. Il fluoruro di argento si comporta in modo ben diverso. Se si aggiunge ad una soluzione acquosa di cloruro cromico verde una soluzione acquosa di fluoruro d'argento, si ottiene un precipitato di cloruro d'argento che si aggruma presto in fiocchi e si depone: mentre il liquido soprastante, anche *filtrato subito, si mantiene indefinitamente verde e non si intorbida più,* quantunque contenga un eccesso di fluoruro di argento. Questo modo di comportarsi conduceva a supporre che il fluoruro di argento precipitasse subito il cloro dalle soluzioni verdi di cloruro cromico: supposizione confermata pesando il cloruro di argento ottenuto:

I. gr. 0,9118 di cloruro cromico verde dettero gr. 1,4600 di cloruro di argento.

II. gr. 1,6541 di cloruro cromico verde dettero gr. 2,6465 di cloruro di argento.

	trovato		calcolato per $CrCl^3 . 6H^2O$
	I	II.	
Cl %	39,61	39,57	39,89

[La determinazione del cloro col nitrato di argento, fatta dopo avere separato con ammoniaca l'ossido idrato di cromo, dette Cl = 39,79 %].

È da ricordarsi qui come lo Speransky trovasse [1] che il punto di congelamento delle soluzioni acquose di fluoruro cromico e la loro conducibilità elettrica dimostrano che esso non è punto, od appena, dissociato elettroliticamente [2].

[1] Giornale della Società fisico-chimica russa XXIV [1], 304.

[2] Ho voluto provare se, anche in altri casi, il fluoruro d'argento precipitasse il cloro, che non si comporta come jone rispetto al nitrato e agli altri sali di argento; e mi è parso, fra tutti, intensamente lo studio dei composti metallammonici. Avendo tra mano il cloruro purpureo cobaltico, ho potuto constatare che in *un'ora* il fluoruro d'argento precipita interamente il cloro della sua soluzione acquosa satura, mentre il nitrato non lo precipita tutto neppure in *duecento ore*, alla stessa temperatura (25°).

Mi riserbo di studiare quessa reazione sopra altri composti del cobalto e del platino allo scopo di fissare bene il concetto di jone (dal punto di vista chimico) e di preparare sostanze fluorurate, che spargeranno forse qualche luce su di un campo ancora abbastanza scuro.

Era interessante provare come si comportassero le soluzioni di cloruro cromico in solventi neutri diversi dall'acqua, capaci di sciogliere anche il nitrato di argento, ed io ho sperimentato l'alcool etilico, l'acetatone e l'alcool metilico.

L'alcool etilico da me adoperato era purissimo e segnava 99°,8. Il cloruro cromico verde vi si scioglie benissimo e la soluzione si mantiene indefinitamente verde. Questa trattata con eccesso leggero di soluzione alcoolica di nitrato di argento dà un precipitato di cloruro di argènto che facilmente si raccoglie in grumi e si depone. Il liquido, filtrato dopo pochi minuti, si *mantiene indefinitamente limpido e di color verde.*

I. gr. 0,5079 di cloruro cromico dettero gr. 0,8137 di cloruro di argento.

II. gr. 0,8047 di cloruro cromico dettero gr. 1,2922 di cloruro di argento.

	trovato		calcolato per $CrCl^3 . 6H^2O$
	I.	II.	
Cl %	39,62	39,72	39,89

Col metodo ebulliometrico del Beckmann determinai il peso molecolare del cloruro cromico sciolto nell'alcool assoluto:

Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare
0,5244	0°,028	215,3
* 1,1286	0 ,099	219,9
* 2,3213	0 ,117	228,1
2,5936	0 ,120	248,5
* 3,9725	0 ,199	229,4

Media= 228,2 Calcolato per $CrCl^3 . 6H^2O = 267$ [1].

Il cloruro cromico verde, in soluzione alcoolica, *non è* quindi *dissociato elettroliticamente* ed ha, come il cloruro ferrico [2], la formula semplice. Se l'innalzamento trovato è alquanto maggiore del

[1] Le determinazioni segnate con (*) furono gentilmente eseguite, a mia richiesta, dal dottor Baroni, tenendo conto delle variazioni di pressione nel modo indicato nella sua nota (Gazz. chim. XXIII, I, 263, II, 249).

[2] Müller, Comp. Rend. CXVIII, 644.

calcolato ciò può dipendere dal fatto che il cloruro cromico, in seno all'alcool, perde forse una parte della sua acqua che agisce come sostanza disciolta.

Impiegando come solvente, invece dell'alcool etilico, l'acetone purissimo ottenuto del bisolfito (p. di ebollizione 56°.4 alla pressione di 757 mm.) si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,5709 di cloruro cromico dettero gr. 0,9212 di cloruro di argento.

II. gr. 0,3722 di cloruro cromico dettero gr. 0,5996 di cloruro di argento.

	trovato		calcolato per $CrCl^3 . 6H^2O$
	I.	II.	
Cl %	39,91	39,84	39,88

I liquidi filtrati, anche in questo caso, *si mantenevano verdi:* solo dopo qualche tempo la fiamma di una candela, vista attraverso di essi, mostrava i bordi alquanto violacei: la trasformazione però non procedeva e il color prevalente rimaneva sempre il verde. Ciò farebbe credere che la modificazione sia dovuta all'acqua contenuta nel cloruro cromico cristallizzato: in soluzione alcoolica detta acqua non agirebbe, essendo in qualche modo trattenuta dall'alcool, con cui ha molta affinità.

Col metodo ebulliometrico fu determinato il peso molecolare del cloruro cromico verde sciolto nell'acetone [1]:

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare
0,638	0°,045	236,7
1,457	0 ,085	286,2
2,158	0 ,123	292,9

Media = 271 Calcolato per $CrCl^3 . 6H^2O = 267$.

Ossia, nell'acetone come nell'alcool, il peso molecolare del cloruro cromico verde è normale.

Ho voluto sperimentare come solvente anche l'alcool metilico il

(1) Queste determinazioni si devono pure all'egregio dottor Baroni, al quale rinnuovo i miei ringraziamenti.

quale si comporta in modo intermedio fra l'acqua e l'alcool etilico per molti riguardi e anche per quello che interessa a noi, cioè per la dissociazione che produce negli elettroliti (1).

Adoperai alcool metilico purissimo disidrato con la calce, che distillava tutto a 64°,8-65° (temperatura corretta) alla pressione di 755 mm. Questo alcool metilico scioglie benissimo il cloruro cromico verde e le soluzioni (come quelle nell'alcool etilico e nell'acetone) *si mantengono indefinitamente verdi :* scioglie poco il nitrato di argento, ma senza annerirlo affatto, neppure a caldo. La soluzione metilica di cloruro cromico verde trattata con soluzione metilica di nitrato di argento dà un precipitato di cloruro di argento che, con l'agitazione si raccoglie in grumi, mentre il liquido soprastante si intorbida di nuovo : continuando ad agitare per qualche minuto si arriva ad un punto in cui il liquido si fa limpido e tale si mantiene per un poco di tempo se venga filtrato con rapidità; poi si intorbida di nuovo adagio adagio e, soltanto dopo molte ore, tutto il cloro è precipitato.

I. gr. 0,6888 di cloruro cromico dettero subito gr. 0,9138 di cloruro di argento.

II. gr. 1,0498 di cloruro cromico dettero subito (*a*) gr. 1,4900 ; e dopo molte ore (*b*) gr. 0,1919 di cloruro di argento.

	trovato		calcolato per $CrCl^3 . 6H^2O$
	I.	II.	
		(*a*) (*b*)	
Cl %	35,39	35,11+4,56=39,68	39,88

Si dimostra così che la precipitazione è incompleta da principio; e se non si vuole ammettere una fermata, è certo che si possono facilmente rinvenire le condizioni per ottenere sempre numeri molto vicini.

Si credette utile determinare, anche per l'alcool metilico, l'innalzamento che subiva nel punto di ebollizione per parte del cloruro cromico verde, e si ebbero i seguenti risultati :

Concentrazione	Innalzamento
a) 0,479	0°,09
b) 1,208	0 ,197
c) 1,585	0 ,260

(1) Koblukoff, Giornale della Società fisico-chimica russa, XXIII [1] 391.

Colpisce subito il valore, relativamente grande, degli innalzamenti per le indicate concentrazioni. Per calcolare il peso molecolare da questi dati determinai la costante *k* per il mio alcool metilico impiegando l'urea come sostanza da sciogliere :

Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare	*k*
0,865	0°,120	$CO(NH^2)^2$=60	832,1
1,068	0 ,149	" "	836,4
2,480	0 ,200	" "	832,1

Media $k = 833,5$.

Rilevando *k* dalla formula $k = 0,02 \frac{T^2}{w}$ ($T = 337,5$; $w = 267,5$) (¹) si ottiene la cifra 851,1 assai vicina a quella data dall'esperienza. Eseguendo gli opportuni calcoli si ottengono per il cloruro cromico verde sciolto nell'alcool metilico i seguenti pesi molecolari :

a) 44,2 *b*) 51,1 *c*) 50,7

Saremmo quindi portati ad ammettere che nell'alcool metilico il cloruro cromico verde fosse fortemente dissociato, mentre non lo è nell'alcool etilico e nell'acetone.

Le conclusioni *immediate*, che si rilevano dai fatti sopra esposti sono le seguenti:

1° Il fluoruro di argento ha, nel caso del cloruro cromico verde, la proprietà di precipitare — ossia di svelare come jone — anche il cloro che non è precipitabile — non si comporta come jone — con gli altri sali di argento.

2° Nelle soluzioni in cui i metodi all'uopo consigliati indicano *la poca o punta dissociazione elettrolitica* del cloruro cromico verde (soluzioni nell'alcool etilico e nell'acetone) il cloro si precipita *tutto* col nitrato di argento, mentre si precipita *in parte* dalle soluzioni, nelle quali si dovrebbe ammettere detta dissociazione.

3° Le soluzioni di cloruro cromico verde nell'alcool metilico hanno col nitrato di argento un comportamento intermedio fra quello delle soluzioni acquose e quello delle soluzioni in alcool etilico.

(¹) Wirtz, Wied. Ann. XL, 438.

4° Quando le soluzioni di cloruro cromico verde lasciano precipitare *tutto* il cloro dal nitrato di argento, i liquidi filtrati si *mantengono indefinitamente verdi;* se ne lasciano precipitare *una parte* i liquidi filtrati divengono più o meno violetti a mano a mano che si precipita *il resto.* Le soluzioni acquose, da cui si precipitano in principio i $^2/_3$ del cloro, prendono, col tempo, un colore violetto puro: quelle metiliche, da cui si precipitano in principio circa i $^7/_8$ del cloro, prendono un poco di colore violetto, ma rimangono prevalentemente verdi. Si deve però osservare che le soluzioni acquose di cloruro verde divengono col tempo violette, anche se non sono trattate col nitrato di argento; mentre quelle metiliche, se non si trattano con nitrato di argento, rimangono indefinitamente verdi.

Firenze. Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto Superiore.

Esclusione dell'idrogeno solforato (corrente o soluzione) dall'analisi qualitativa. Sostituzione con acido tioacetico;

memoria di R. SCHIFF e N. TARUGI.

(*Giunta il 22 dicembre 1894*).

Tutti gli insegnanti e studenti di chimica analitica conoscono gli inconvenienti e disturbi che porta con sè l'uso dell'idrogeno solforato nei laboratori didattici e chi sa quante volte è stato espresso il desiderio di poter fare a meno di quell'incomodo reagente, senza per questo alterare o complicare i nostri metodi generali di analisi.

Col procedimento che esponiamo qui crediamo di avere risoluto il problema, non complicando, anzi semplificando ed accelerando l'andamento delle ricerche qualitative.

Se ad una soluzione cloridrica dei metalli del secondo gruppo si aggiunge una quantità proporzionata di soluzione debolmente ammoniale di tioacetato ammonico al 30 $^0/_0$ circa (per circa 1

grammo di sostanza solida da analizzare, quanto usualmente si prende, bastano quasi sempre 1,5 a 2 cm.[3]) e si scalda fino verso 80 o 90 gradi, tutti i metalli precipitano immediatamente allo stato di solfuri, mentre si avverte appena l'odore di H_2S. Raffreddato il liquido e separato il precipitato, il filtrato non contiene più una traccia di metalli e ciò anche nel caso che vi fossero stati arseniati, che pure sono tanto difficilmente precipitabili coi metodi finora usati.

Si continua la separazione dei vari solfuri tra loro coi soliti metodi e il filtrato, dopo bollito, serve per la ricerca dei gruppi ulteriori, precisamente come ciò si è sempre praticato.

Il tioacetato ammonico si decompone coll'acido cloridrico a caldo con sviluppo di H_2S nascente e attivissimo, senza però dare mai un deposito di zolfo. Esso ha inoltre il grandissimo vantaggio di non introdurre nei liquidi da analizzarsi che del cloruro ammonico, utilissimo, e un poco di acido acetico che non disturba menomamente.

Il nuovo metodo è già in uso nel nostro laboratorio e per i 25 giovani che vi si esercitano sono aboliti i soliti generatori di H_2S, con grande contentezza degli studenti e con straordinario vantaggio dei nostri polmoni.

Non si è riscontrato il più piccolo inconveniente nel metodo praticato dalle mani più inesperte e in tutti i casi ha sempre dato risultati nettissimi.

La celerità e la completezza con cui avvengono le precipitazioni, ordinariamente considerate come difficili e laboriose, sono sorprendenti.

Il reattivo, $CH_3—CO—SNH_4$.

L'acido tioacetico si prepara facilmente per l'azione dell'acido acetico glaciale sul pentasolfuro di fosforo, esso bolle a 95° circa, ha odore poco grato ed è poco solubilissimo nell'acqua. È sperabile che l'industria chimica si incaricherà di fornirci questo prodotto.

Versando sull'acido dell'ammoniaca diluita al 10 % circa, esso vi si scioglie appena vi è un piccolo eccesso di NH_3, dando una soluzione gialla, di debole odore che ricorda il solfuro ammonico.

Si diluisce la soluzione fino ad un volume triplo di quello dell'acido libero impiegato. Conservata a lungo la soluzione s'intorbida un poco, per cui è conveniente di prepararla volta per volta dall'acido libero in quantità sufficiente per il consumo di 8 o 10 giorni.

Il reattivo si distribuisce agli studenti in piccole bottiglie chiuse con tappo trapassato da piccole pipette di circa 2 cm.^{3} di capacità, raccomandando ai giovani di aggiungere alla soluzione cloridrica fredda una pipetta di soluzione, scaldare fino vicino alla ebollizione, senza però arrivarci, raffreddare completamente, separare il precipitato e provare nel filtrato con una goccia di reattivo se la precipitazione è stata completa.

Comportamento dei metalli in soluzione cloridrica verso il tioacetato ammonico.

Arseniati ed arseniti : a freddo leggero intorbidamento biancastro, a caldo, istantanea e completa precipitazione.

Sali stannosi, stannici, Bi, Cu.—Precipitazione parziale a freddo, completa a caldo.

Sali di piombo : a freddo precipitato rosso-scuro (clorosolfuro) che a caldo si trasforma completamente in solfuro nero.

Sali di argento : AgCl sciolto in acido cloridrico concentrato a caldo precipita completamente come Ag_2S. AgCl, AgBr. AgJ scaldati col tioacetato si trasformano integralmente in solfuri.

Sali di cadmio : Sappiamo che il CdS è alquanto solubile nell'acido cloridrico caldo e specialmente se concentrato, perciò dopo avere scaldato col reagente bisogna lasciare raffreddare bene. Durante il riscaldamento il CdS facilmente si scioglie per riprecipitare a freddo.

Sali mercurici : a freddo precipitato rosso (clorosolfuro) che a caldo diventa solfuro nero con completa precipitazione.

Sali di platino e d'oro : a freddo precipitati rossi scuri, che ci riserviamo di studiare ulteriormente, a caldo annerimento e completa precipitazione dei solfuri.

Sali ferrici : a freddo subito ridotti a ferrosi.

I cromati : a freddo subito ridotti a sali di cromo.

Sali di alluminio, manganese, nichelio, cobalto, zinco, bario, stron-

zio, calcio, mercurio, lilio, sodio potassio: in soluzione acida, come era da prevedersi, non agiscono.

Invece i *sali di nichelio, cobalto*, *manganese*, *zinco* in soluzione alcalina per NH_3 precipitano immediatamente a freddo col tioaoetato dando i rispettivi solfuri, però non crediamo conveniente di sostituire nel quarto gruppo il tioacetato al solito solfuro ammonico, che del resto non presenta inconvenienti seri e che per la ricerca del quarto gruppo, per ragioni che ci riserviamo dl esporre, crediamo preferibile.

Pisa, 15 dicembre 1894.

INDICE DEGLI AUTORI.

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del volume XXIV.

A

B

L

M

N

O

P

R

S

T

V

W

Z

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicate colle lettere *a* e *b*.

A

B

C

K

L

M

N

O

P

R